

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté de Génie

Département de génie chimique et de génie biotechnologique

MISE AU POINT D'UN CATALYSEUR
NANOSTRUCTURÉ POUR LA SYNTHÈSE
D'OLÉFINES À DEUX ET TROIS ATOMES DE
CARBONE

Thèse de doctorat

Spécialité : génie chimique

Jennifer Lorena GIL COBA

Jury : Jean-Michel LAVOIE Pr. (directeur)

Stéphane MARIE-ROSE Ph. D.

Jérôme CLAVERIE Ph. D.

Ange NZIHOU Ph. D.

À ma famille...

Résumé

Le propylène est un des composés les plus importants dans l'industrie pétrochimique et est principalement produit à partir des dérivés du pétrole brut par des réactions de craquage. Les réactions de craquage présentent divers inconvénients comme une forte consommation énergétique, une production élevée de dioxyde de carbone et une faible sélectivité en oléfines. L'objectif de la majorité des recherches effectuées pour la production de propylène est de développer de nouveaux procédés utilisant comme matière première une source renouvelable de carbone telle que la biomasse. L'utilisation de méthanol produit à partir de matières résiduelles non recyclables au lieu du pétrole pour la production du propylène, représente une opportunité pour la valorisation des déchets. Le méthanol produit à partir du procédé d'Enerkem, est ensuite déshydraté catalytiquement et sélectivement pour produire du diméthyléther (DME). Dans ce travail, la synthèse du propylène a été effectuée à partir d'un mélange réactionnel de méthanol/DME/eau dans les conditions opératoires (température, pression) proche des procédés similaires, utilisant la zéolithe ZSM-5 et la MCM-41 comme catalyseurs.

Cette étude a débuté par l'identification des conditions optimales pour la synthèse du propylène en utilisant la zéolithe H-ZSM-5 extrudée avec un rapport Si/Al de 560 comme catalyseur. L'identification des conditions optimales a été effectuée en utilisant un logiciel de plan d'expérience : Minitab. À partir du plan d'expérience, il a été possible d'étudier les effets de la température, de la vitesse spatiale horaire en poids (*WHSV, Weight Hourly Space Velocity*) et aussi l'influence de la composition du mélange réactionnel. La deuxième partie est dédiée à une étude plus approfondie de l'influence de la teneur en eau dans le mélange réactionnel et de l'acidité de la ZSM-5. L'influence de l'acidité de la ZSM-5 a été effectuée en faisant varier son rapport Si/Al. De plus, la stabilité de la zéolithe ZSM-5 en fonction du temps a été examinée. De plus, la transformation du propylène et de l'éthylène a été étudiée afin de comprendre la distribution des produits de réaction dans les conditions expérimentales sélectionnées pour ce projet. Dans la dernière partie de ce projet, la MCM-41 (un catalyseur mésoporeux) a été utilisée pour la production d'oléfines à partir du DME. L'influence de l'acidité sur la production d'oléfines à partir du DME a été évaluée en considérant deux types de MCM-41 : la première a été une MCM-41 classique et l'autre, une MCM-41 riche en aluminium (Al-MCM-41).

Mots clés : Coke, ZSM-5, MCM-41, DME, méthanol.

Remerciements

En premier lieu, je remercie M. Lavoie, professeur à l'Université de Sherbrooke, qui m'a donné l'opportunité de faire mon doctorat au Canada.

Je remercie aussi M. Marie-Rose, directeur des procédés catalytiques de l'entreprise Enerkem, car il m'a aidé à trouver les solutions nécessaires à l'avancement de mon projet du doctorat.

Je remercie l'entreprise Enerkem pour avoir hébergé mon montage expérimental et pour le soutien monétaire ainsi que la supervision de ce travail. Je voudrais également remercier le programme ECOEII et la Chaire de Recherche Industrielle sur l'Éthanol Cellulosique et les Biocommodités (CRIEC-B). Même aussi au MITACS pour leur soutien économique tout au long de ce travail.

Pour finir, merci à toutes les techniciennes de l'Université de Sherbrooke et ceux d'Enekem ainsi que ma collègue de travail la Dre. Fuente qui m'ont aidé tout au long de ce projet de recherche.

Table de matières

RÉSUMÉ.....	I
REMERCIEMENTS.....	II
LISTE DES FIGURES.....	VII
LISTE DES TABLEAUX	X
LISTE DES TABLEAUX LIÉS AUX ARTICLES	X
1. INTRODUCTION	1
1.1. DEFINITION DU PROJET DE RECHERCHE	1
1.2. LISTE DE RÉFÉRENCES	7
2. REVUE DE LITTÉRATURE	9
2.1. CATALYSEURS	9
2.1.1. <i>La zéolithe MFI (Mobil-5)</i>	9
2.1.2. <i>Acidité des zéolithes</i>	10
2.1.2.1. Acidité de Brønsted.....	10
2.1.2.2. Acidité de Lewis	11
2.1.3. <i>Mobil Catalytic Material numéro 41 (MCM-41)</i>	12
2.1.3.1. MCM-41	12
2.1.3.2. Al-MCM-41	12
2.1.3.3. Acidité de la MCM-41	13
2.2. MÉCANISME DE FORMATION DES OLÉFINES	14
2.2.1. <i>Première formation de liaison C-C</i>	14
2.2.2. <i>Hydrocarbon pool</i>	16
2.2.3. <i>Mécanisme Dual concept</i>	18
2.3. METHANOL A PROPYLENE : PROCEDE DE LURGI/AIR LIQUIDE	20
2.4. TRANSFORMATION DU DME EN OLÉFINES.....	21
2.4.1. <i>Considération industrielle</i>	21
2.4.2. <i>La performance des catalyseurs</i>	23
2.5. INFLUENCE DES CONDITIONS D’OPERATION EN LA FORMATION DU PROPYLENE	25
2.5.1. <i>L’acidité</i>	25
2.5.1.1. Modification de la ZSM-5.....	25
2.5.1.2. Influence du rapport Si/Al	26
2.5.2. <i>Température</i>	26
2.5.3. <i>Pression partielle</i>	27
2.5.4. <i>Temps de résidence</i>	29

2.5.5.	<i>Influence du liant</i>	30
2.6.	FORMATION DU COKE ET DESACTIVATION DE LA ZEOLITHE ACIDE	31
2.6.1.	<i>Généralité</i>	31
2.6.2.	<i>Mode de formation du coke</i>	33
2.6.2.1.	Formation du coke à basse température	33
2.6.2.2.	Formation du coke à haute température	35
2.7.	LISTE DE RÉFÉRENCES	37
3.	MÉTHODOLOGIE	44
3.1.	MISE EN FORME DES CATALYSEURS	44
3.1.1.	<i>Procédé d'extrusion : généralité</i>	44
3.1.2.	<i>Procédure expérimentale : ZSM-5</i>	45
3.1.3.	<i>Procédure expérimentale : MCM-41</i>	46
3.2.	CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS	47
3.2.1.	<i>L'adsorption de l'azote</i>	47
3.2.1.1.	Procédure expérimentale	47
3.2.1.2.	Exploitation des résultats	48
3.2.2.	<i>Diffraction de rayon X (DRX)</i>	49
3.2.3.	<i>Microscopie électronique de balayage (MEB)</i>	50
3.2.4.	<i>Température Programmée de Désorption (TPD): mesure de l'acidité</i>	50
3.2.4.1.	TPD d'ammoniac sur les catalyseurs ZSM-5	50
3.2.4.2.	TPD de pyridine sur les matériaux MCM-41	51
3.2.5.	<i>Quantification du coke</i>	51
3.2.6.	<i>Constante de désactivation</i>	52
3.3.	TEST CATALYTIQUE	53
3.4.	DONNEES EXPERIMENTALES	56
3.5.	PLAN D'EXPERIENCES-DOE.....	57
3.6.	LISTE DE RÉFÉRENCES	58
4.	IDENTIFICATION OF THE OPTIMAL CONDITIONS FOR PRODUCTION OLEFINS OF USING THE DESIGN OF EXPERIMENTAL APPROACH	59
4.1.	INTRODUCTION	62
4.2.	EXPERIMENTAL SECTION.....	64
4.2.1.	<i>Catalyst preparation</i>	64
4.2.2.	<i>Catalyst Characterization</i>	64
4.2.3.	<i>Catalytic tests</i>	65
4.2.4.	<i>Design of Experiments (DoE)</i>	66
4.3.	RESULTS AND DISCUSSION.....	67
4.3.1.	<i>Effects of reaction temperature</i>	67

4.3.2.	<i>Effects of the Weight Hourly Space Velocity</i>	70
4.3.3.	<i>Effects of water concentration</i>	71
4.3.4.	<i>Effects of methanol</i>	72
4.3.5.	<i>Interaction</i>	74
4.3.6.	<i>Catalyst stability at optimal conditions</i>	75
4.4.	CONCLUSIONS	76
4.5.	LISTE DE RÉFÉRENCES	77
5.	EFFECT OF WATER CONTENT AND CATALYSTS ACIDITY IN THE PRODUCTS DISTRIBUTION DURING PROPYLENE SYNTHESIS WITH A MIXTURE OF DME AND METHANOL	80
5.1.	INTRODUCTION	84
5.2.	MATERIALS AND METHODS	86
5.2.1.	<i>Catalysts preparation</i>	86
5.2.2.	<i>Catalysts characterization</i>	87
5.2.2.1.	Nitrogen adsorption.....	87
5.2.2.2.	XRD	87
5.2.2.3.	Ammonium-TPD.....	87
5.2.2.4.	Coke quantification	88
5.2.3.	<i>Activity test</i>	88
5.2.4.	<i>Data evaluation</i>	90
5.3.	RESULTS AND DISCUSSION	90
5.3.1.	<i>Physicochemical properties</i>	90
5.3.2.	<i>Catalytic test</i>	93
5.3.2.1.	Acidity effect on the conversion of DME and methanol to propylene over HZSM-5 (Si/Al=60, 160, 560)	93
5.3.2.2.	Influence of reaction time on conversion of DME and methanol to propylene over HZSM -5 (Si/Al= 560)	95
5.3.2.3.	Effect of water content in the feed	96
5.4.	CONCLUSIONS	99
5.5.	LISTE DE RÉFÉRENCES	101
6.	PRODUCTION DES OLÉFINES SUR UN CATALYSEUR MESOPOREUX.....	105
6.1.	CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS.....	105
6.1.1.	<i>Adsorption de l'azote</i>	105
6.1.2.	<i>Diffraction de rayon X (DRX)</i>	107
6.2.	RÉSULTATS DES TESTS CATALYTIQUES	108
6.2.1.	<i>Transformation du DME sur la MCM-41</i>	108
6.2.2.	<i>Analyse comparative de la MCM-41 (E) et de l'Al-MCM-41 (E)</i>	113

6.3.	CONCLUSION	115
6.4.	LISTE DE RÉFÉRENCES	116
7.	CONCLUSIONS	117
	ANNEXE A - MECANISMES DE REACTION.....	120
	ANNEXE B - TEMPS DE RETENTION	124
	ANNEXE C - ANALYSE THERMODYNAMIQUE	125

Liste des figures

FIGURE 1.1 LA PRODUCTION DU PROPYLÈNE PAR DIFFÉRENTS PROCÉDÉS EN 2014 [3].	1
FIGURE 1.2 CONSOMMATION MONDIALE DE PROPYLENE EN 2014[4].	2
FIGURE 2.1 (A) LA COUCHE PARALLÈLE POREUSE AU PLAN (100) EN LA ZSM-5; (B) LA STRUCTURE DU CANAL DANS LA ZSM-5 [3].	10
FIGURE 2.2 MÉCANISME D'ÉCHANGE DES CATIONS SODIUM (Na^+) PAR DES IONS AMMONIUM (NH_4^+).	10
FIGURE 2.3 SCHÉMA DES SITES ACIDES DE BRØNSTED [7].	11
FIGURE 2.4 SCHÉMA DES SITES ACIDES DE LEWIS [7].	11
FIGURE 2.5 LA STRUCTURE DE LA MCM-41	12
FIGURE 2.6 ACIDITÉ MCM-41 [17].	13
FIGURE 2.7 SCHÉMA DE L'ACIDITÉ DE LA AL-MCM-41 [22]	14
FIGURE 2.8 MÉCANISME DE DÉSHYDRATATION DU MÉTHANOL SUR UNE ZÉOLITHE	14
FIGURE 2.9 SCHÉMA D'UN MÉCANISME BASÉ SUR LA MÉTHYLATION SUCCESSIVE ET LE CRAQUAGE [31].	15
FIGURE 2.10 SCHÉMA PHÉNOLOGIQUE DU MÉCANISME DE «HYDROCARBON POOL» POUR LE PROCÉDÉ MTO [30].	16
FIGURE 2.11 SCHÉMA DE LA RÉACTION «PARING» INDIQUANT LA FORMATION DU PROPYLÈNE OU DE L'ISOBUTÈNE À PARTIR DU CATION HEPTAMÉTHYLBENZÈNE POUR LA CONTRACTION D'UN ANNEAU [38].	17
FIGURE 2.12 MÉCANISME «HYDROCARBON POOL» RÉACTION DE MÉTHYLATION DU EXO-CYCLIQUE FORMÉ L'ÉTHYLÈNE OU LE PROPYLÈNE À PARTIR D'UN CATION HEPTAMÉTHYLBENZÈNE [38].	18
FIGURE 2.13 MÉCANISME DE CONCEPT DUAL [53].	19
FIGURE 2.14 DIAGRAMME SIMPLIFIÉ DU PROCÉDÉ MTP DE LURGI [56].	21
FIGURE 2.15 LES PRINCIPALES EXIGENCES CHIMIQUES ET PHYSIQUES POUR LA FORMATION DU COKE ADAPTÉ DE GUISET ET AL., [99].	31
FIGURE 2.16 SCHÉMATISATION DE LA FORMATION DE MOLÉCULES DE COKE PENDANT LA TRANSFORMATION DU PROPYLÈNE À 120 °C SUR LES ZÉOLITHES HMFI ET HFAU [99]	34
FIGURE 3.1 SCHÉMA DÉTAILLÉ DU PROCÉDÉ D'EXTRUSION DE LA ZSM-5	46
FIGURE 3.2 LA RAMPE DE TEMPÉRATURE : (A) CATALYSEUR « FRAIS » (B) CATALYSEUR « COKÉ »	47
FIGURE 3.3 EXEMPLE DE DÉTERMINATION DU VOLUME DE MICROPORES SUR LA MCM-41 EN POUDRE	49
FIGURE 3.4 DRX DE LA ZSM-5 (A) DE POUDRE ET (B) EXTRUDÉ	50
FIGURE 3.5 EXEMPLE DE DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE DE DÉSACTIVATION SUR LA MCM-41 EN POUDRE ET EXTRUDÉ	52
FIGURE 3.6 LE SCHÉMA DU MONTAGE	54
FIGURE 3.7 COURBE D'ÉTALONNAGE LINEAIRE DU DME A PARTIR DE L'INJECTION DE 7 DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS	55
FIGURE 3.8 LA RAMPE DE TEMPÉRATURE : (A) CATALYSEUR ZSM-5 (B) CATALYSEUR MCM-41	56
FIGURE 4.1 DME CONVERSION ACCORDING TO OPERATING TEMPERATURES *DATA REPORTED AT 400 °C REPRESENTS AN MEANS OF 4 EXPERIMENTAL POINTS WHILE THE POINTS AT 450 AND 515 °C REPRESENT AN MEANS OF 5 EXPERIMENTAL POINTS	67

FIGURE 4.2 MEANS EFFECTS OF TEMPERATURE ON PRODUCTION OF (A) PARAFFINS, (B) OLEFINS, (C) NAPHTHENES, AND (D) AROMATICS. * POINT AT 400 °C REPRESENTS MEANS OF 4 EXPERIMENTAL DATA POINTS, AND POINTS AT 450 AND 515 °C REPRESENT MEANS OF 5 EXPERIMENTAL DATA POINTS	68
FIGURE 4.3 MEANS EFFECTS OF REACTION TEMPERATURE FOR (A) PROPYLENE, (B) ETHYLENE, AND (C) COKE PRODUCTION.* POINT AT 400 °C REPRESENTS MEANS OF 4 EXPERIMENTAL DATA POINTS, AND POINTS AT 450 AND 515 °C REPRESENT MEANS OF 5 EXPERIMENTAL DATA POINTS.....	69
FIGURE 4.4 MEANS EFFECTS OF WHSV FOR DME CONVERSION (A), PARAFFINS (B), AROMATICS (C), NAPHTHENES (D) AND OLEFINS (E) SELECTIVITIES. * POINT AT 400 °C REPRESENTS MEANS OF 4 EXPERIMENTAL DATA POINTS, AND POINTS AT 450 AND 515 °C REPRESENT MEANS OF 5 EXPERIMENTAL DATA POINT	70
FIGURE 4.5 CONVERSION PATHWAY FOR OLEFIN TRANSFORMATION FROM A METHANOL, DME, AND WATER MIXTURE. OPERATED AT 400-515 °C AND WHSV OF 15 TO 50 H ⁻¹	71
FIGURE 4.6 MEANS EFFECTS OF WATER CONTENT FOR DME CONVERSION (A), PARAFFINS (B), AROMATICS (C), NAPHTHENES (D), OLEFINS (E) SELECTIVITIES, AND COKE (F)	72
FIGURE 4.7 MEANS EFFECTS OF METHANOL CONTENT FOR DME CONVERSION (A), PARAFFINS (B), AROMATICS (C), NAPHTHENES (D), OLEFINS (E) SELECTIVITIES, AND COKE (F)	73
FIGURE 4.8 CORRELATION BETWEEN THE DIFFERENT EXPERIMENTAL PARAMETERS USING A DoE APPROACH	74
FIGURE 4.9 CONVERSION OF DME (♦) AND COKE CONCENTRATION (o) VERSUS TIME ON STREAM (TOS) IN MINUTES USING HZSM-5 CATALYSTS WITH RATIO 560. REACTION CONDITIONS: 515 °C, WHSV 15H ⁻¹ , 5 WT % METHANOL, 35 WT % DME, AND 60 WT % H ₂ O.....	76
FIGURE 5.1 N ₂ ADSORPTION (SOLID SYMBOLS) AND DESORPTION (OPEN SYMBOLS) ISOTHERMS AT 77 K FOR (A) (■, □) HZSM-5(560-P) AND (♦, ◇) HZSM-5(560-E), (B) (■, □) HZSM-5(60-P) AND (♦, ◇) HZSM-5(60-E) AND (C) (■, □) HZSM-5(160-P) AND (♦, ◇) HZSM-5(160-E).....	91
FIGURE 5.2 XRD SPECTRA FOR THE FOLLOWING ZEOLITES: (A) ZSM5–560(P), (B) ZSM5–560(E), (C) ZSM5–60(P), (D) ZSM5–60(E), (E) ZSM5–160(P), ZSM5–160(E).....	93
FIGURE 6.1 ISOTHERMES D’ADSORPTION DE L’AZOTE (SYMBOLE SOLIDE) ET LA DÉSORPTION (SYMBOLE OUVERT) À 77 K POUR (A) (♦, □) LA MCM-41 (P) ET (♦, □) MCM-41(E), (B) (♦, □) L’AL-MCM-41(P) ET (♦, □) AL-MCM-41(E).	106
FIGURE 6.2. DRX DES CATALYSEURS (A) MCM-41 EN POUDRE, (B) MCMC-41 EXTRUDE, (C) AL-MCM-41 POUDRE ET (D) AL-MCM-41 EXTRUDE	108
FIGURE 6.3 CONVERSION DU DME EN FONCTION DU TEMPS DE REACTION SUR LA MCM-41 SOUS FORME DE POUDRE (P) ET EXTRUDE (E). CONDITIONS D’OPERATION : 450 °C, 100 %V/V DME ET WHSV DE 50 H ⁻¹ . ..	109
FIGURE 6.4 DETERMINATION DE LA CONSTANCE DE DESACTIVATION (K _d) DES CATALYSEURS.....	110
FIGURE 6.5 QUANTITE DE COKE FORME EN FONCTION DU TEMPS DE REACTION SUR LE CATALYSEUR EXTRUDE ...	110
FIGURE 6.6 ÉVOLUTION DU VOLUME POREUX TOTAL DE LA MCM-41 (E) EN FONCTION DU TEMPS	111
FIGURE 6.7 ÉVOLUTION DE LA SURFACE BET DE LA MCM-41(E) EN FONCTION DU TEMPS	111
FIGURE 6.8 CONVERSION DU DME ET QUANTITE DE COKE DEPOSE SUR LE CATALYSEUR AL-MCM-41 EN FONCTION DU TEMPS.....	113

FIGURE 6.9 EVOLUTION DU VOLUME POREUX (◆) ET DE LA SURFACE BET (■) DE L'AL-MCM-41(E) EN FONCTION DU TEMPS DE REACTION	114
--	-----

Liste des tableaux

TABLEAU 2.1 PERFORMANCE DU CATALYSEUR POUR LA RÉACTION DANS UN RÉACTEUR À LIT FIXE.....	24
TABLEAU 2.2 LES RENDEMENTS DES OLÉFINES LÉGÈRES PENDANT LA CONVERSION DE MÉTHANOL SUR H-ZSM-5 AVEC DIFFÉRENTS RAPPORTS Si/AL [79].....	26
TABLEAU 2.3 RENDEMENT EN OLÉFINES LORS DE LA CONVERSION DU MÉTHANOL SUR LA ZÉOLITHE H-ZSM-5 EN FONCTION DU TEMPS DE RÉSIDENCE [26]	30
TABLEAU 2.4 MOLÉCULES DE COKE FORMÉES SUR DES ZÉOLITHES DE GRAND (HFAU) ET MOYEN (HMFI) PORE PENDANT LA TRANSFORMATION DU PROPYLÈNE À BASSES TEMPÉRATURES (100 – 120 °C) [100]	34
TABLEAU 2.5 CARACTÉRISTIQUE PRINCIPALE DU COKE FORMÉ PENDANT LES RÉACTIONS À BASSE TEMPÉRATURE ET À HAUTE TEMPÉRATURE SUR DES ZÉOLITHES ACIDES [99].	36
TABLEAU 3.1 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION UTILISÉES POUR ANALYSER LES CATALYSEURS.....	47
TABLEAU 3.2 LA RAMPE DE TEMPÉRATURE UTILISÉE DANS LA MÉTHODE D’INJECTION DU GC.....	55
TABLEAU 6.1 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA MCM-41 ET DE LA AL-MCM-41 EN POUDRE (P) ET EXTRUDÉES (E).....	107
TABLEAU 6.2 ACIDITE TOTALE DE LA MCM-41(P) ET DE LA MCM-41 (E) MESUREE PAR TPD-PYRIDINE	109
TABLEAU 6.3 SELECTIVITE DES PRODUITS DE LA REACTION DE LA CONVERSION DU DME EN OLEFINES EN FONCTION DU TEMPS DE REACTION.	112
TABLEAU 6.4 ACIDITE TOTALE DE LA MCM-41 (E) ET DE L’AL-MCM-41 (E) MESUREE PAR TPD-PYRIDINE	114
TABLEAU 6.5 CONVERSION DU DME EN OLEFINES SUR LA AL-MCM-41	115

Liste des tableaux liés aux articles

TABLE 4.1. PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF HZSM-5 (Si/AL=560 RATIO) ZEOLITE EXTRUDED	65
TABLE 4.2. EXPERIMENTAL FACTORS TO EVALUATE H-ZSM-5 (RATIO Si/AL=560) CATALYST.....	66
TABLE 4.3. OPTIMIZED DESIGN OF EXPERIMENTS ON 14 RUNS	66
TABLE 4.4. OPTIMAL CONDITIONS FOR OLEFINS SYNTHESIS OVER H-ZSM-5 (RATIO Si/AL=560) CATALYST	75
TABLE 5.1. OPERATION CONDITIONS OVER ZSM-5 ZEOLITE AT 515 °C AND 15 h ⁻¹	89
TABLE 5.2. PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POWDER (P) AND EXTRUDED (E) HZSM-5 ZEOLITES.	92
TABLE 5.3. ACIDITY INFLUENCE ON CONVERSION OF DME AND PRODUCTS SELECTIVITY OVER HZSM-5 WITH DIFFERENT Si/AL RATIO (60, 160, AND 560)	94
TABLE 5.4. INFLUENCE OF REACTION TIME ON CONVERSION OF DME AND PRODUCTS SELECTIVITY OVER HZSM-5 (Si/AL= 560)	95
TABLE 5.5. INFLUENCE OF WATER ON CONVERSION OF DME AND PRODUCTS SELECTIVITY OVER HZSM-5 (Si/AL= 560).....	97

TABLE 5.6. WATER INFLUENCE ON CONVERSION OF ETHYLENE AND PROPYLENE AND PRODUCTS SELECTIVITY OVER HZSM-5 (Si/Al= 560)	98
---	----

1. Introduction

1.1. Définition du projet de recherche

Le propylène est un des composés les plus importants dans l'industrie pétrochimique et est principalement produit à partir des dérivés du pétrole brut par les réactions de craquage soit catalytique ou vapocraquage [1, 2]. Selon les données du marché en 2014, 54 % du propylène était produit par vapocraquage, 34 % par craquage catalytique, et 11 % par d'autres procédés comme le montre la Figure 1.1 [3].

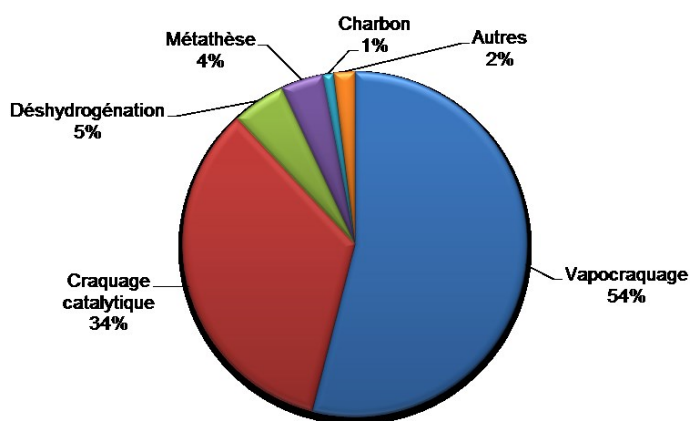


Figure 1.1 La production du propylène par différents procédés en 2014 [3].

En 2014, la demande mondiale du propylène a été de 90 millions tonnes métriques. Le propylène est un produit de base pour plusieurs industries. À l'échelle mondiale, 68 % du propylène a été utilisé pour la fabrication de polypropylène, 8 % pour la fabrication d'oxyde de propylène, 7 % pour la production d'acrylonitrile et 13 % pour la fabrication des produits chimiques intermédiaires comme le cumène, l'acide acrylique, des oxo-alcools et d'autres composés (Figure 1.2) [4].

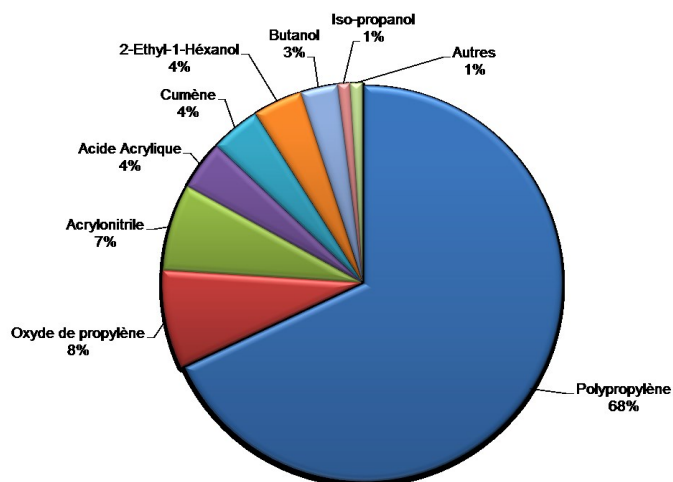


Figure 1.2 Consommation mondiale de propylène en 2014[4].

La demande mondiale pour le propylène pourrait augmenter de 4,6 % par an, au cours des cinq prochaines années [4] et cette demande ne pourra vraisemblablement pas être satisfaite par les moyens de production actuels. Le propylène produit par les réactions de craquage implique divers inconvénients telles une forte consommation énergétique et une faible sélectivité en oléfines. Un autre inconvénient du reformage à la vapeur est la grande quantité de dioxyde de carbone (CO_2) émise (1,8 tonne de CO_2 par tonne d'oléfines produites) [5].

L'intérêt de la majorité des recherches effectuées dans le domaine de la production de propylène et de plus largement des oléfines est de développer de nouveaux procédés pour satisfaire la demande mondiale d'une part, mais aussi en utilisant comme matière première des sources renouvelables telles que la biomasse. Une alternative est l'utilisation du méthanol qui peut être produit à partir de la biomasse par la gazéification qui permet de produire du gaz de synthèse suivi de sa synthèse catalytique [6-8]. Le méthanol produit par ce procédé peut être ensuite utilisé pour la production d'oléfines à partir des deux procédés tels que : Méthanol à Oléfines (de l'anglais «Methanol to Olefins» : MTO), et de Méthanol à Propylène (de l'anglais «Methanol to Propylene » : MTP) [9].

Un des défis permanents est d'obtenir une bonne sélectivité en propylène et de maintenir une bonne activité du catalyseur. Les catalyseurs utilisés dans cette réaction ont une sélectivité en propylène d'environ 71 % massique et un temps de vie très court variant de 500 à 600 h [10, 11]. La principale cause de cette vie de courte durée est liée à la formation de coke dans les

pores du catalyseur, conduisant ainsi à sa désactivation. Plusieurs approches ont été utilisées afin de pallier à ce problème de désactivation.

Le procédé de méthanol à propylène (*MTP*) de Lurgi/Air Liquide utilise trois réacteurs à lit fixe, deux qui fonctionnent en parallèle tandis que le troisième est en régénération ou en attente d'être mis en opération. Le catalyseur doit donc avoir une excellente résistance à la déposition du coke avec une bonne sélectivité en propylène afin de diminuer les cycles de régénération/opération. Plusieurs types de catalyseurs (principalement des zéolithes ou zéotypes) ont été utilisés pour la synthèse du propylène à partir de méthanol : la ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) [12-14], la mordenite (MOR) [15] et la SAPO-34 (aluminophosphate) [16] dans différentes conditions d'opération. La littérature montre que le catalyseur ZSM-5 présente une sélectivité en propylène et un temps de vie supérieur comparativement à la mordenite et la SAPO-34 [17-19]. Le procédé *MTP* utilise une zéolithe à base de ZSM-5 comme catalyseur. Cette dernière est la plus utilisée au niveau industriel, parce qu'elle présente une stabilité thermique et hydrothermique élevée. En plus, elle montre des propriétés uniques de sélectivité dues à sa structure poreuse tridimensionnelle [20, 21]. Un autre facteur à prendre en considération est l'acidité du catalyseur, car ce paramètre est directement lié à la formation de coke et par conséquent à la durée de vie du catalyseur [21]. L'acidité des catalyseurs zéolithiques peut être modifiée en faisant varier le rapport Si/Al de la charpente [22]. La littérature montre que la ZSM-5 avec un rapport Si/Al élevé est plus appropriée pour obtenir une bonne sélectivité en propylène [23].

Le principal objectif de ce travail est de mettre au point un catalyseur qui sera stable au cours du temps, c'est-à-dire un catalyseur moins sensible à la désactivation par le coke. Pour atteindre cet objectif la zéolithe H-ZSM-5 avec un rapport Si/Al de 560 sera utilisée. Il est important de noter que la ZSM-5 utilisée dans le procédé *MTP* Lurgi a un rapport Si/Al de 400.

Les matériaux mésoporeux et en particulier les zéolithes ont reçu un grand intérêt au cours des dernières années, car elles semblent limiter la formation du coke et augmenter la durée de vie du catalyseur incluant une augmentation de la sélectivité. L'utilisation des zéolithes de type mésoporeux uniformes fournit des pores plus larges pour la transformation de molécules plus grosses et permet aussi de surmonter les limitations diffusionelles des zéolithes

microporeuses. La MCM-41 (*Mobile Crystalline Material* numéro 41) est un solide mésoporeux ayant une structure poreuse bien ordonnée [24-28] et a très peu été utilisée pour la synthèse d'oléfines [26, 29].

En général, les zéolithes sont synthétisées sous forme de poudres [30]. À l'échelle du laboratoire, ils peuvent être utilisés en réactions catalytiques en phase gazeuse sans difficulté. Cependant, dans les procédés industriels, leur utilisation sous forme de poudre peut générer des problèmes opérationnels tels que des chutes de pression et de diffusion interne dans le réacteur à lit fixe [31]. Par conséquent, au lieu d'utiliser des zéolithes en forme de poudre, ils peuvent être remplacés par des cylindres extrudés. L'extrusion est la méthode de préparation la plus appropriée et la plus couramment appliquée pour la production de catalyseurs et de supports catalytiques au niveau industriel [32].

L'utilisation de méthanol produit à partir de matières résiduelles non recyclables au lieu du pétrole pour la production du propylène, représente une opportunité pour la valorisation des déchets. L'entreprise Enkema a développé un procédé innovateur qui permet de transformer les matières résiduelles non recyclables en gaz de synthèse. Ce dernier est ensuite utilisé pour la synthèse catalytique du méthanol qui est ensuite déshydraté catalytiquement et sélectivement pour produire du DME. La réaction de déshydratation du méthanol est une réaction à l'équilibre et qui dans les conditions optimales donne une conversion du méthanol comprise entre 80-90 % à l'équilibre [33, 34]. C'est pour cette raison que l'objectif de ce projet de recherche a été la synthèse du propylène à partir d'un mélange de méthanol/DME/eau dans les conditions opératoires (température, pression) proche des procédés similaires [11], utilisant deux catalyseurs avec des structures poreuses différentes soit la ZSM-5 comme catalyseur microporeux et la MCM-41 comme catalyseur mésoporeux.

Ce manuscrit se divise en quatre parties couvrant la méthodologie utilisée, l'ensemble des travaux expérimentaux et les résultats acquis lors de cette thèse, précédée d'une étude bibliographique. Dans la première partie, nous avons détaillé la démarche méthodologique, présentant le dispositif expérimental, les conditions opératoires et les techniques de caractérisation des catalyseurs.

La deuxième partie a été consacrée à l'identification des conditions optimales pour la synthèse du propylène en utilisant la zéolithe H-ZSM-5 extrudée avec un rapport Si/Al de 560 comme catalyseur. L'identification des conditions optimales a été effectuée en utilisant un logiciel de plan d'expérience : Minitab. À partir du plan d'expérience, il a été possible d'étudier les effets de la température, de la vitesse spatiale horaire en poids (WHSV, *Weight Hourly Space Velocity*) et aussi l'influence de la composition du mélange réactionnel.

Dans la troisième partie, une étude plus détaillée sur l'influence de la teneur en eau dans le mélange réactionnel et l'acidité de la ZSM-5 a été réalisée. L'influence de l'acidité de la ZSM-5 a été effectuée en faisant varier le rapport Si/Al de la charpente de la zéolithe. Nous avons également étudié dans cette partie la stabilité de la zéolithe ZSM-5 en fonction du temps. Nous avons également étudié la transformation du propylène et de l'éthylène afin de comprendre la distribution des produits de réaction dans les conditions expérimentales sélectionnées.

Dans la quatrième partie, nous avons utilisé un acide catalyseur mésoporeux (MCM-41) pour la production d'oléfines à partir du DME. La MCM-41 a été caractérisée avant et après de la réaction, comme pour les parties précédentes. Nous avons aussi étudié l'influence de l'acidité de la MCM-41, en utilisant une MCM-41 riche en aluminium.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale touchant l'ensemble des chapitres précédents.

Ce travail est innovateur, car l'utilisation d'un mélange de méthanol/DME/eau n'a jamais été utilisé pour la production d'oléfines et en particulier du propylène. Le choix du catalyseur présente un avantage, car l'utilisation de la zéolithe ZSM-5 avec rapport Si/Al élevé pour la synthèse des oléfines est à l'opposé de ce qui est présenté dans la littérature.

Les résultats obtenus au cours de ce travail ont permis de participer à une conférence internationale et à la rédaction de 2 articles scientifiques.

- *Conférence internationale (poster)*

« Valorisation of Biogenic and Recycled carbon into propylene »

Jennifer Gil Coba, Ludovic Pinard, Ariadna Fuente-Hernandez, Stéphane C. Marie-Rose, Jean-Michel Lavoie. *North American Meeting (NAM) of the Catalysis Society number 24*. 14-19 juin 2015 au Centre de convention David L. Lawrence Convention Center à Pittsburgh, Pennsylvania. P-Tu-B-197.

- *Articles*

« Identification of the optimal conditions for production olefins of using the design of experimental approach ».

Jennifer Gil-Coba, Jean-Michel Lavoie, Stéphane C. Marie-Rose. Soumis à *Chemical engineering communications*.

« Effect of water content and catalysts acidity in the products distribution during propylene synthesis with a mixture of DME and methanol ».

Jennifer Gil-Coba, Jean-Michel Lavoie, Stéphane C. Marie-Rose Soumis à *Catalysis Letters*.

1.2. Liste de références

1. Ren, T., Patel, M. and Blok, K. (2008). Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs. *Energy*, 33, p. 817-833.
2. Corma, A., Melo, F., Sauvanaud, L. and Ortega, F. (2005). Light cracked naphtha processing: Controlling chemistry for maximum propylene production. *Catalysis Today*, 107-108, p. 699-706.
3. IHS, (2015). *Developments in Energy and Feedstock Markets and the Impact on Petrochemicals* in APIC, I. Chemical, Editor.: Seoul, Korea.
4. IHS, (2015). *Chemical Economics Handbook Propylene*. Available from: <https://www.ihs.com/products/propylene-chemical-economics-handbook.html> (cited 2016).
5. Ren, T., Patel, M. and Blok, K. (2006). Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy*, 31, p. 425-451.
6. Henstra, A., Sipma, J., Rinzema, A. and Stams, A. (2007). Microbiology of synthesis gas fermentation for biofuel production. *Current Opinion in Biotechnology*, 18, (3), p. 200-206.
7. Munasinghe, P. and Khanal, S., (2011). *Chapter 4 - Biomass-derived Syngas Fermentation into Biofuels*, ed. Biofuels Academic Press. Amsterdam.
8. Lavoie, J., Marie-Rose, S. and Lynch, D. (2012). Non-homogeneous residual feedstocks to biofuels and chemicals via the methanol route. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 3, (1), p. 39-44.
9. Zhou, H., Wang, Y., Wei, F., Wang, D. and Wang, Z. (2008). In situ synthesis of SAPO-34 crystals grown onto α -Al₂O₃ sphere supports as the catalyst for the fluidized bed conversion of dimethyl ether to olefins. *Applied Catalysis A: General*, 341, (1-2), p. 112-118.
10. Koempel, H. and Liebner, W., (2007). Lurgi's Methanol To Propylene (MTP®) Report on a successful commercialisation, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 167*. Fábio Noronha, Martin Schmal, and Falabella Sousa-Aguiar, Editors., Elsevier: Frankfurt an Main. p. 261-267.
11. Wan, V., (2007). *Methanol to olefins*. SRI Consulting: Menlo Park, California.
12. Sun, X., Mueller, S., Liu, Y., Shi, H., Haller, G., Sanchez-Sanchez, M., van Veen, A. and Lercher, J. (2014). On reaction pathways in the conversion of methanol to hydrocarbons on HZSM-5. *Journal of Catalysis*, 317, p. 185-197.
13. Yamazaki, H., Shima, H., Imai, H., Yokoi, T., Tatsumi, T. and Kondo, J. (2012). Direct Production of Propene from Methoxy Species and Dimethyl Ether over H-ZSM-5. *Journal Physical Chemistry C*, 116, p. 24091-24097.
14. Topp-Jørgensen, J. (1988). Integrated Gasoline Synthesis – The Tigas Process. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 36, p. 293-305.
15. Fougerit, J., Gnep, N. and Guisnet, M. (1999). Selective transformation of methanol into light olefins over a mordenite catalyst: reaction scheme and mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 29, p. 79-89.
16. Vora, B., Chen, J., Bozzano, A., Glover, B. and Barger, P. (2009). Various routes to methane utilization—SAPO-34 catalysis offers the best option. *Catalysis Today*, 141, (1-2), p. 77-83.
17. Travalloni, L., Gomes, A., Gaspar, A. and da Silva, M. (2008). Methanol conversion over acid solid catalysts. *Catalysis Today*, 133-135, p. 406-412.

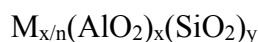
18. doRosario, F., Travalloni, A., Saraiva, S., González, G. and de Oliveira, J. (1996). A Model System to Study the Precipitation and Migration of Colloidal Particles in Porous Media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 181, (1), p. 1-10.
19. Park, J. and Seo, G. (2009). IR study on methanol-to-olefin reaction over zeolites with different pore structures and acidities. *Applied Catalysis A: General*, 356, (2), p. 180-188.
20. Kokotailo, G., Lawton, S., Olson, D. and Meier, W. (1978). Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature*, 272, (5652), p. 437-438.
21. Olson, D., Kokotailo, G., Lawton, S. and Meier, W. (1981). Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry*, 85, (15), p. 2238-2243.
22. Guisnet, M. and Ribeiro, F., (2006). *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse. [ressource électronique]*: Les Ullis : EDP Science.
23. Liu, J., Zhang, C., Shen, Z., Hua, W., Tang, Y., Shen, W., Yue, Y. and Xu, H. (2009). Methanol to propylene: Effect of phosphorus on a high silica HZSM-5 catalyst. *Catalysis Communications*, 10, (11), p. 1506-1509.
24. Kruk, M., Jaroniec, M., Ryoo, R. and Kim, J. (1997). Monitoring of the structure of siliceous mesoporous molecular sieves tailored using different synthesis conditions. *Microporous Materials*, 12, (1-3), p. 93-106.
25. Wang, G., Wang, Y., Liu, Y., Liu, Z., Guo, Y., Liu, G., Yang, Z., Xu, M. and Wang, L. (2009). Synthesis of highly regular mesoporous Al-MCM-41 from metakaolin. *Applied Clay Science*, 44, (1-2), p. 185-188.
26. Naik, S., Bui, V., Ryu, T., Miller, J. and Zmierzczak, W. (2010). Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 381, (1-2), p. 183-190.
27. Kleestorfer K., Vinek H. and Jentys A. (2001). Structure simulation of MCM-41 type materials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 166, p. 53-57.
28. Janchen J., Stach H., Busio M. and van Wolput J. (1998). Microcalorimetric and spectroscopic studies of the acidic- and physisorption characteristics of MCM-41 and zeolites. *Thermochimica acta*, 312, p. 33-45.
29. Lacarriere, A., Luck, F., Świerczyński, D., Fajula, F. and Hulea, V. (2011). Methanol to hydrocarbons over zeolites with MWW topology: Effect of zeolite texture and acidity. *Applied Catalysis A: General*, 402, (1-2), p. 208-217.
30. Jasra, R., Tyagi, B., Badheka, Y., Choudary, V. and Bhat, T. (2003). Effect of Clay Binder on Sorption and Catalytic Properties of Zeolite Pellets. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, p. 3263-3272.
31. Bhat, Y., Das, J. and Halgeri, A. (1995). Effect of extrusion and silylation of ZSM-5 on para selectivity of diethylbenzenes. *Applied catalysis A: General*, 122, p. 161-168.
32. Regalbuto, J., (2007). *Catalyst preparation : science and engineering*, ed. C.P.T. Francis.
33. Xu, M., Lunsford, J., Goodman, D. and Bhattacharyya, A. (1997). Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 149, p. 289-301.
34. Osman, A., Abu-Dahrieh, J., Rooney, D., Halawy, S., Mohamed, M. and Abdelkader, A. (2012). Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, p. 307-315.

2. Revue de Littérature

2.1. Catalyseurs

2.1.1. La zéolithe MFI (Mobil-5)

Les zéolithes sont des cristaux d'aluminosilicates avec une formule générale $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2$ où n est la valence du cation M et y peut varier de 2 à l'infini. Structuellement, les zéolithes sont des « polymères cristallins » basés sur un arrangement tridimensionnel de TO_4 tétraèdres (SiO_2 ou AlO_4^-) connectés par leurs atomes d'oxygène pour former des sous-unités et finalement former un grand réseau par répétition de blocs de construction identiques (unités de cellule). La formule structurale des zéolithes est présentée ci-dessous :



Où n est la valence du cation M, $x+y$ représente le nombre total de tétraèdres par unité de cellule et y/x est le rapport atomique de Si/Al. Ce dernier peut varier d'une valeur minimale de 1 (règle de Lowenstein) à l'infini.

La zéolithe ZSM-5 (MFI) a été découverte par la compagnie *Mobil Oil* à la fin des années 60. Cette dernière est le catalyseur acide le plus polyvalent connu [1]. Plus de 50 procédés utilisent la zéolithe ZSM-5 comme un des principaux composants des catalyseurs [1]. Du point de la vue cristallographique, la ZSM-5 a une structure orthorhombique dont les paramètres de cellule sont : $a = 20.07 \text{ \AA}$, $b = 19.92 \text{ \AA}$, $c = 13.42 \text{ \AA}$ [2]. Le nombre d'atomes d'aluminium dans l'unité de cellule varie de 0 à 27, de sorte que le rapport Si/Al peut être modifié dans un intervalle assez large.

La charpente de la ZSM-5 contient une unité caractéristique [5⁸] avec une symétrie D2d. Ces [5⁸] unités sont reliées par le partage de bord pour former une chaîne de pentasil parallèle à l'axe c . Ces chaînes de pentasil liées par un plan de miroir sont reliées par des ponts d'oxygène pour former des couches ondulées avec 10-anneaux d'ouverture. La couche parallèle au plan (100) est montrée à la Figure 2.1 (a). Les couches adjacentes qui sont liées par un centre d'inversion sont reliées par des ponts d'oxygène formant ainsi une structure tridimensionnelle. Cela conduit à un système de canaux d'intersection avec des canaux

ellipsoïdaux de 10-anneaux [5.3 x 5.6 Å parallèles à l'ondulation (le long d'y), et des canaux sinusoïdaux de 10-anneaux (5.5 x 5.1 Å perpendiculaires aux couches (le long de x)] avec un angle de 150° Figure 2.1(b).

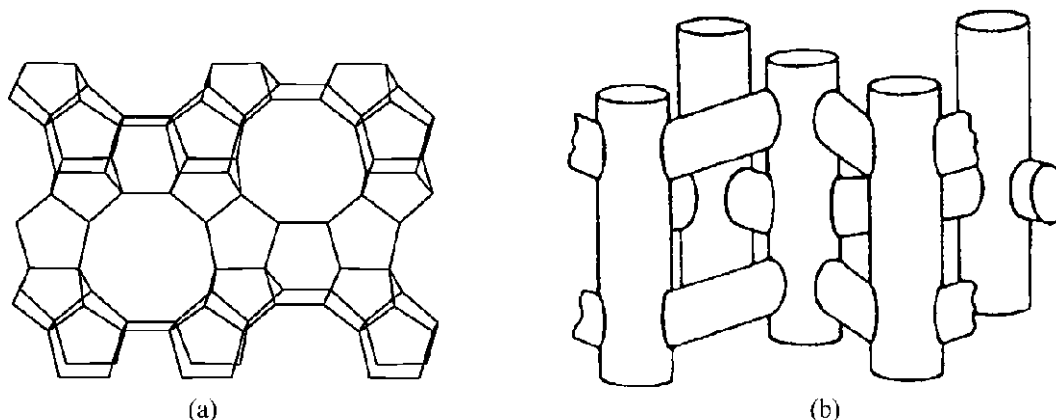


Figure 2.1 (a) la couche parallèle poreuse au plan (100) en la ZSM-5; (b) la structure du canal dans la ZSM-5 [3]

2.1.2. Acidité des zéolithes

L'acidité totale d'un catalyseur zéolithique dépend de plusieurs paramètres soit la nature des sites acides (de Brønsted ou de Lewis), la concentration des sites, la force et la localisation des sites. D'autres facteurs affectant également l'acidité de la zéolithe sont la structure de la zéolithe (comme le rapport Si/Al du réseau), la nature des cations compensateurs, la proportion et la nature des aluminiums extra réseau [4].

2.1.2.1. Acidité de Brønsted

Les zéolithes sont généralement sous forme sodique, donc elles ne sont pas acides. Un échange des cations sodium (Na^+) par des protons permet de les utiliser en catalyse acide. L'échange des Na^+ s'effectue premièrement avec les ions ammonium (NH_4^+), qui feront apparaître les sites acides après d'un traitement thermique (Figure 2.2) [4, 5].

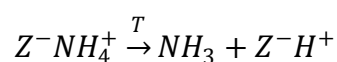
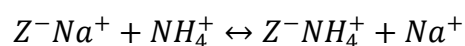


Figure 2.2 Mécanisme d'échange des cations sodium (Na^+) par des ions ammonium (NH_4^+)

Les sites formés sont des sites acides de Brønsted, c'est-à-dire qu'à chaque aluminium (Al) de la charpente peut correspondre un site protonique. La force des sites protoniques dépend de l'environnement des tétraèdres SiO_4 engagés dans le groupement $\text{Si-O}^+\text{H-Al}$ (Figure 2.3) [6].

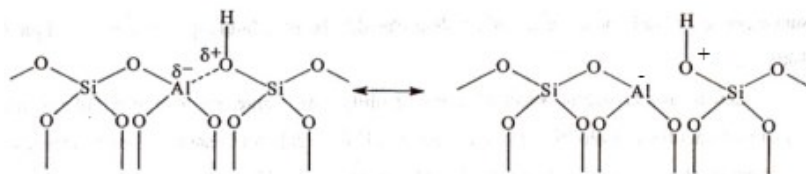


Figure 2.3 Schéma des sites acides de Brønsted [7]

À haute teneur en aluminium, l'interférence entre chaque site acide fait diminuer leur force. Tout au contraire, si le nombre d'aluminiums dans la deuxième sphère de coordination diminue, la force des sites de Brønsted s'intensifie [8]. La modification de la zéolithe par désalumination permet donc d'augmenter la force acide des sites protoniques aux isolants. Leur force acide devient maximale et constante à partir d'une valeur du rapport Si/Al propre à chaque zéolithe. La désalumination peut aussi entraîner la formation d'aluminium extra réseau qui peut augmenter l'acidité des hydroxyles de la charpente.

L'acidité de Brønsted peut être obtenue par une combinaison de traitements hydrothermiques et de lavages acides [9]. Un inconvénient de ces traitements est qu'ils conduisent à la formation de mésopores [10]. Cependant, la formation de ces mésopores peut se révéler être un atout contre la désactivation due à la formation du coke.

2.1.2.2. Acidité de Lewis

La nature des sites acides de Lewis n'est pas clairement établie. Il a été proposé que les atomes d'aluminium de la charpente tricoordonnés soient responsables de l'acidité de Lewis dans la zéolithe telle que le démontre la Figure 2.4 [4, 7, 11].

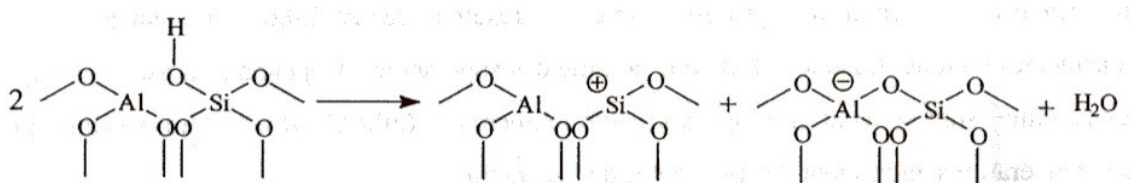


Figure 2.4 Schéma des sites acides de Lewis [7]

Cependant, ces espèces n'existeraient pas dans la structure zéolithique sauf après une déshydroxylation poussée [12]. L'acidité de Lewis serait donc plutôt attribuée aux espèces d'aluminium extra réseau [13].

2.1.3. Mobil Catalytic Material numéro 41 (MCM-41)

2.1.3.1. MCM-41

Les matériaux mésoporeux de la famille M41S ont reçu beaucoup d'intérêt au cours des dernières années en raison de leurs caractéristiques particulièrement attractives comme des surfaces spécifiques très élevées et ainsi que des mésopores réguliers dont le diamètre peut varier entre 20 à 100 Å [14, 15]. La MCM-41 qui possède une structure hexagonale ($p6m$) fait partie de la famille M41S (Figure 2.5) avec des mésopores compris entre 35 à 40 Å [16].

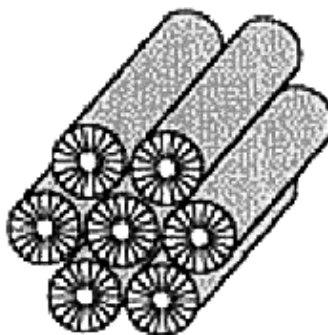


Figure 2.5 La structure de la MCM-41

La MCM-41 possède une surface spécifique élevée ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$) et une capacité d'adsorption d'hydrocarbures élevée. La structure et la dimension des pores de la MCM-41 sont intimement liées aux propriétés de l'agent tensioactif et la solubilisation micellaire du triméthylbenzène [15]. Autrement dit, les propriétés de la MCM-41 se définissent lors de sa synthèse.

2.1.3.2. Al-MCM-41

Comme les zéolithes, les sites acides de la Al-MCM-41, qui proviennent de l'aluminium tétraédrique dans la paroi inorganique, ils sont actifs pour la plupart des réactions de catalyse. De nombreux efforts ont été faits pour introduire l'Al tétraédrique dans la paroi de silicate de la MCM-41. Les sources d'aluminium pour la synthèse de la Al-MCM-41 peuvent être l'aluminate de sodium, le sulfate d'aluminium, ou d'autres composés contenant de

l'aluminium. Le rapport Si/Al de la MCM-41 peut être abaissé à 1. L'introduction d'aluminium diminuerait l'ordre à longue distance de la structure de la MCM-41 [3].

2.1.3.3. Acidité de la MCM-41

Comme la MCM-41 est entièrement composée de silice, elle présente une acidité plus légère (Figure 2.6) comparativement aux zéolithes.

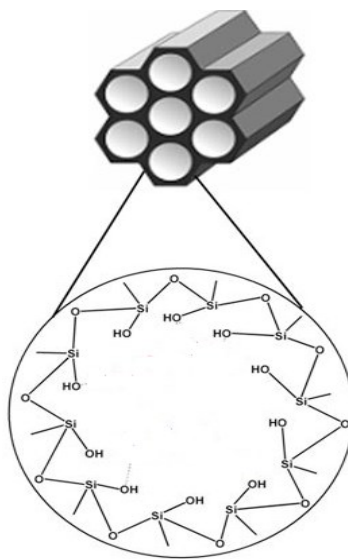


Figure 2.6 Acidité MCM-41 [17]

Par contre, cette acidité peut être modifiée par l'introduction d'ions métalliques dans leur structure tels que l'aluminium, le titane, le zirconium, etc. [18-20]. Lorsqu'un cation trivalent tel que l' Al^{3+} remplace le Si^{4+} , le cadre présentera une charge négative, qui peut être compensée par un proton pour former un site acide de Brønsted (Figure 2.7) [21, 22]. La substitution de silicium par l'aluminium dans les parois mésoporeuses conduit à la formation de la Al-MCM-41[23].

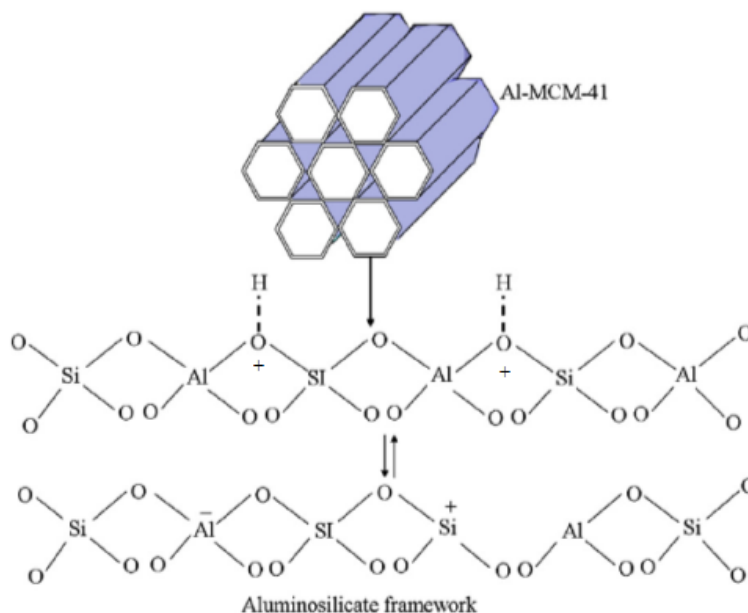


Figure 2.7 Schéma de l'acidité de la Al-MCM-41 [22]

2.2. Mécanisme de formation des oléfines

2.2.1. Première formation de liaison C-C

Le mécanisme de réaction pour la conversion du méthanol à oléfines sur une zéolithe ou un catalyseur de type zéolithe a été largement étudié au cours des 30 dernières années. Il est largement admis que la conversion du méthanol procède d'abord à travers l'équilibre avec diméthyléther (DME) :



Le mécanisme de la formation du DME est présenté à la Figure 2.8 :

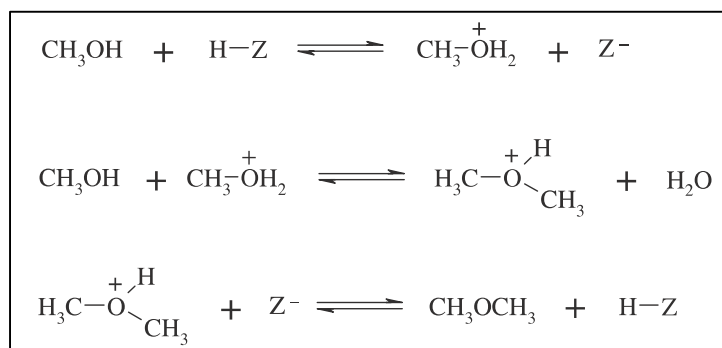


Figure 2.8 Mécanisme de déshydratation du méthanol sur une zéolithe

Des efforts considérables ont été effectués pour déterminer l'étape du mécanisme conduisant à la formation de la première liaison C-C à partir du méthanol ou du DME comme précurseur. Plus de 20 mécanismes [24] ont été rapportés dans la littérature et les plus importants sont :

- Le mécanisme d'ylure oxonium [25]
- Le mécanisme de carbène [26, 27]
- Le mécanisme des radicaux libres [28]
- Le mécanisme de carbocation [29]

Ces quatre mécanismes sont présentés plus en détail dans l'annexe A.

Toutefois, aucun consensus n'a été obtenu dans la littérature sur la façon dont se formerait une telle liaison et la discussion a été déplacée vers des méthodes plus indirectes pour expliquer la formation des oléfines.

Comme aucun des mécanismes proposés pour la formation directe de la liaison C-C ne pourrait expliquer la période d'induction cinétique observée au cours de la réaction, l'idée que la réaction soit autocatalytique est née [30]. Ainsi il a été proposé dans les années 80 qu'un mécanisme direct peut opérer pendant une période d'induction, mais qu'une route plus efficace grâce à la croissance de la chaîne d'oléfines et le craquage domine une fois les oléfines initiales sont formés [31, 32] (Figure 2.9).

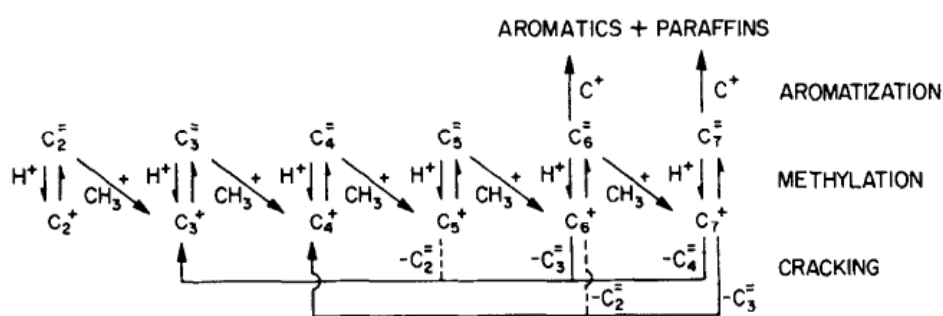


Figure 2.9 Schéma d'un mécanisme basé sur la méthylation successive et le craquage [31].

D'autres études [33, 34] ont montré que le toluène et le cyclohexène respectivement ont un effet co-catalytique sur la réaction, ce qui a diminué ainsi l'importance de la formation d'une

liaison directe C-C. Cette conclusion a été très importante et a contribué à d'autres études mécanistiques.

2.2.2. Hydrocarbon pool

Une des plus grandes avancées dans la compréhension du mécanisme de conversion du méthanol est venue avec le concept du «*Hydrocarbon pool*» proposé dans les années 90 par Dahl et Kolboe [35-37]. Leurs expériences de co-alimentation de méthanol marqué (^{13}C) avec de l'éthylène ou du propylène sur la SAPO-34 montrent que les produits propylène/butène ne sont pas formés principalement par la méthylation de l'éthylène ou du propylène. Cette observation a discréditée tous les mécanismes basés sur la croissance de la chaîne d'alcènes. Ils ont suggéré qu'un «pool» d'espèces adsorbées (principalement des hydrocarbures) est continuellement formé par l'addition du méthanol et par le fractionnement des hydrocarbures comme présente la Figure 2.10.

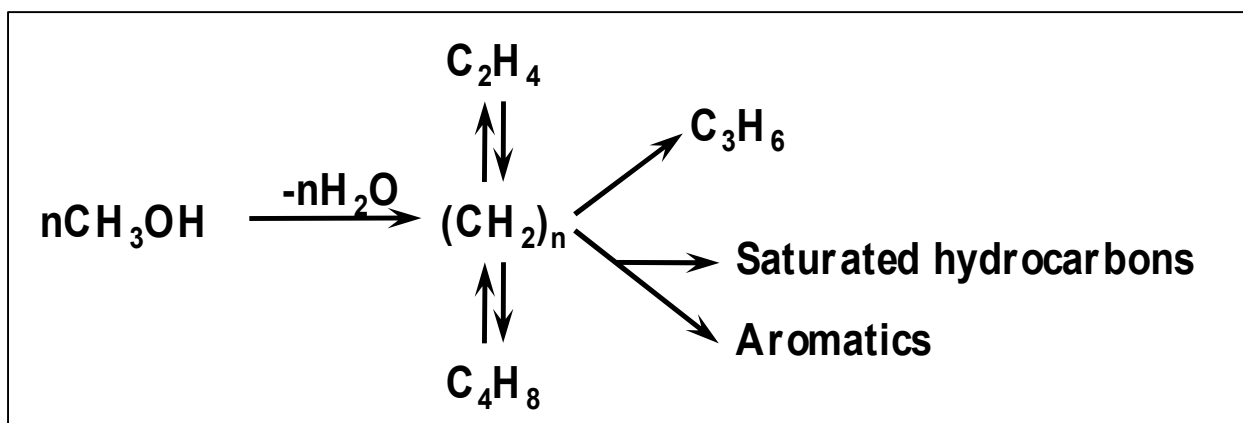


Figure 2.10 Schéma phénomologique du mécanisme de «*Hydrocarbon pool*» pour le procédé MTO [30].

Le mécanisme de «*Hydrocarbon pool*» a gagné l'acceptation générale et l'importance de la formation directe C-C est devenue mineure [30, 38].

La nature du «*Hydrocarbon pool*» n'a pas été spécifiée initialement. Kolboe et Arstad [39, 40] ont étudié des molécules organiques retenues dans la SAPO-34 après de faibles temps de réaction et ils ont suggéré que des polyméthylbenzènes dans la H-SAPO-34 sont les centres de la réaction. Song *et al.* [41] en utilisant la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) sont arrivés à la même conclusion. En outre, il a été démontré que le toluène agit comme co-catalyseur pour la conversion du méthanol sur la zéolithe H-ZSM-5 [33, 42]. Ceci

constitue une autre preuve du rôle des méthylbenzènes comme des centres de réaction dans le mécanisme «*Hydrocarbon pool*». En plus de ceci, Sassi *et al.* [43] ont également montré que les polyméthylbenzènes lorsqu'ils sont présents dans l'alimentation, sont actifs sur la zéolithe H-Beta pour la formation d'oléfines.

Il est important de noter que la nature exacte de l'espèce active semble varier avec le type de zéolithe et les conditions d'opération. En plus des polyméthylbenzènes, les polyméthylnaphtalènes [44, 45] et les cyclopentényles [46, 47] ont aussi été identifiés comme les centres actifs du mécanisme «*Hydrocarbon pool*». Les différentes espèces actives du mécanisme «*Hydrocarbon pool*» ont également été liées avec la sélectivité des produits, comme dans le cas des méthylbenzènes. Ceux qui ont entre deux et quatre groupes méthyle conduisent apparemment à la formation prédominante de l'éthylène. Par contre, s'il y a plus de quatre groupes méthyle ils semblent d'aller préférentiellement vers la formation du propylène ou du butène [47].

Les produits formés à partir de polyméthylbenzènes ont été considérés par deux routes, soit la contraction/expansion d'un anneau ou par la méthylation d'une double liaison exocyclique. La première de celles-ci, appelée la réaction «*paring*», a été proposée par Sullivan *et al.* [48] pour expliquer la formation de l'isobutène à partir de l'hexaméthylbenzène (Figure 2.11).

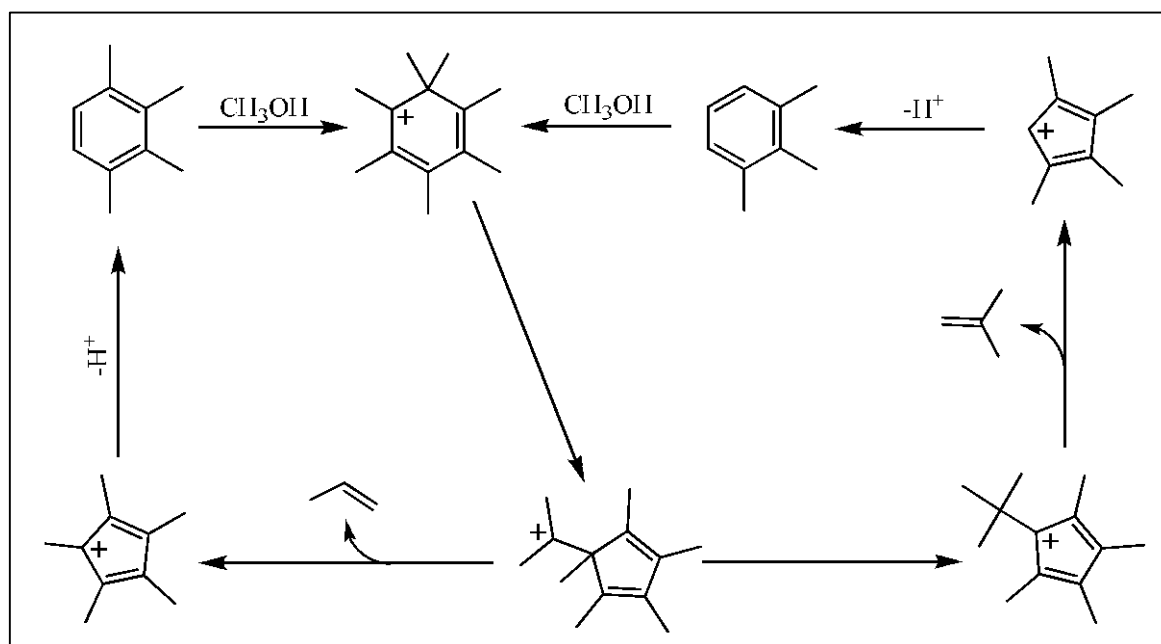


Figure 2.11 Schéma de la réaction «*paring*» indiquant la formation du propylène ou de l'isobutène à partir du cation heptaméthylbenzène pour la contraction d'un anneau [38].

Mole *et al.* [33, 42] suivi par Haw *et al.* [30] ont proposé un mécanisme «*Hydrocarbon pool*» basé en l'alkylation du exocyclique (“*side chain*”) du cation heptaméthylbenzène (Figure 2.12).

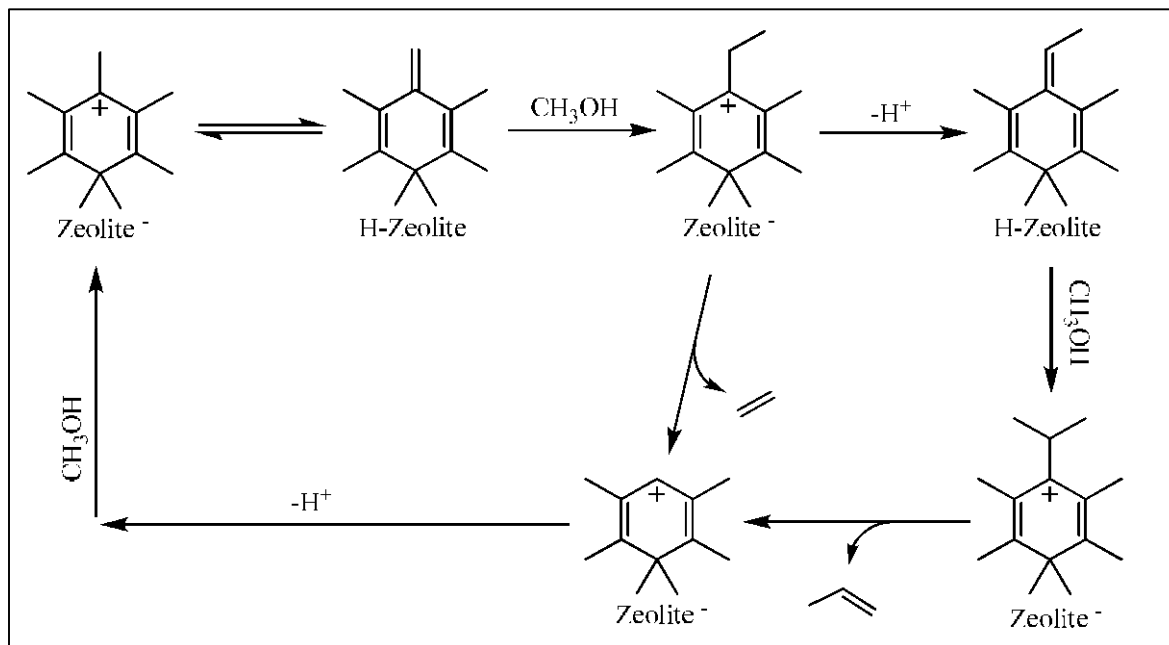


Figure 2.12 Mécanisme «*Hydrocarbon pool*» réaction de méthylation du exo-cyclique formé l'éthylène ou le propylène à partir d'un cation heptaméthylbenzène [38].

Il y a deux principales différences entre le mécanisme autocatalytique et le mécanisme «*Hydrocarbon pool*». La première est que le mécanisme autocatalytique considère les espèces aromatiques comme les produits de la réaction et également comme précurseurs du coke tandis que dans le mécanisme «*Hydrocarbon pool*» considère les polyméthylbenzènes comme intermédiaires. Le deuxième est que le mécanisme autocatalytique suit une étape de méthylation successive entre le réactif et les produits de la réaction tandis que le mécanisme «*Hydrocarbon pool*» est un cycle catalytique où les polyalkylbenzènes attrapés dans les micropores de la zéolithe sont les centres de réaction du catalyseur.

2.2.3. Mécanisme Dual concept

Tel que décrit précédemment, le mécanisme «*Hydrocarbon pool*» a reçu beaucoup d'attention au cours des dernières années pour la conversion du méthanol en oléfines. Cependant, Dessau [31] a rapporté un mécanisme de méthylation/craquage qui pourrait opérer sous certaines

conditions. Svelle *et al.* [49, 50] ont montré que la méthylation de l'éthylène, du propylène et du n-butène par le méthanol sur la ZSM-5 se produit à des pressions partielles en oléfines élevées. D'autres études impliquant un marquage isotopique réalisé sur la H-ZSM-5 suggèrent que la formation de l'éthylène est mécanistiquement séparée de la formation d'oléfines supérieures [51-53]. Pour expliquer cela, les auteurs ont proposé un mécanisme, le "double cycle", où les méthylbenzènes intermédiaires sont responsables de la formation de l'éthylène tandis que la méthylation des oléfines et le craquage comptent pour la formation d'oléfines supérieures. La Figure 2.13 présente le mécanisme du "double cycle".

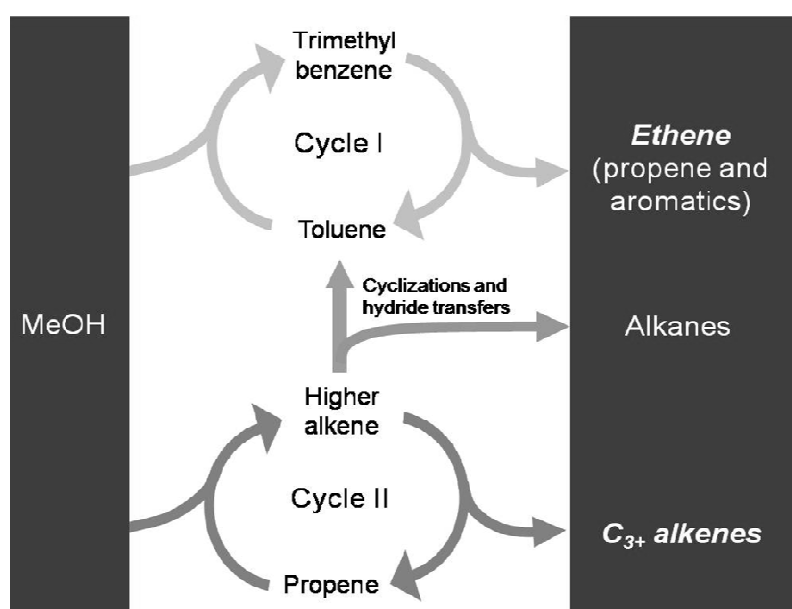


Figure 2.13 Mécanisme de concept Dual [53].

L'expérience réalisée sur la zéolithe H-Beta a conduit à la même conclusion [54, 55]. Cependant, le cycle aromatique sur la H-Beta est plus efficace puisque les pores sont plus spacieux permettant la formation de polyméthylbenzènes plus grandes et plus réactives par rapport à la H-ZSM-5. Avec cette connaissance, il est donc possible d'affiner la sélectivité de la conversion du méthanol en choisissant un catalyseur avec une taille de pore qui permettra favoriser l'intermédiaire voulu.

2.3. Méthanol à Propylène : Procédé de Lurgi/Air liquide

La technologie de vapocraquage conventionnel représente la majorité de la production mondiale de propylène. Dans ce procédé, le propylène est un sous-produit du produit principal, qui est l'éthylène. La demande mondiale pour le propylène prédit une augmentation dans les prochaines années (une demande plus élevée que pour l'éthylène), donc le vapocraquage ne pourrait pas satisfaire à cette demande. Le procédé *MTP* de Lurgi/Air liquide est basé sur une combinaison efficace du système de réacteur le plus approprié et un très sélectif et stable catalyseur (composé de ZSM-5).

La production de propylène à partir du méthanol est considérée comme une alternative intéressante par rapport à la technologie traditionnelle. Lurgi a sélectionné un système de réacteur à lit fixe en raison de ses nombreux avantages par rapport au réacteur à lit fluidisé. Les principaux points expliquant ce choix sont la facilité de mise à l'échelle du réacteur à lit fixe et le coût d'investissement nettement inférieur par rapport au réacteur à lit fluidisé.

En outre, la compagnie Clariant fabrique un catalyseur à lit fixe très sélectif, lequel fournit une sélectivité maximale en propylène, tout en présentant une faible cokéfaction. Le catalyseur également limite la formation de sous-produits et a un rendement très faible en propane. Ceci conduit également à une purification simplifiée qui ne nécessite qu'un système « cold box ».

Une description simplifiée du procédé est présentée à la Figure 2.14. Une alimentation de méthanol est envoyée dans un réacteur adiabatique où le méthanol est converti en eau et en DME. L'activité et la sélectivité du catalyseur utilisé atteignent presque l'équilibre thermodynamique. Le mélange réactionnel (méthanol/eau/DME) est par la suite acheminé vers le réacteur *MTP* avec de la vapeur d'eau additionnelle et des oléfines recyclées [56].

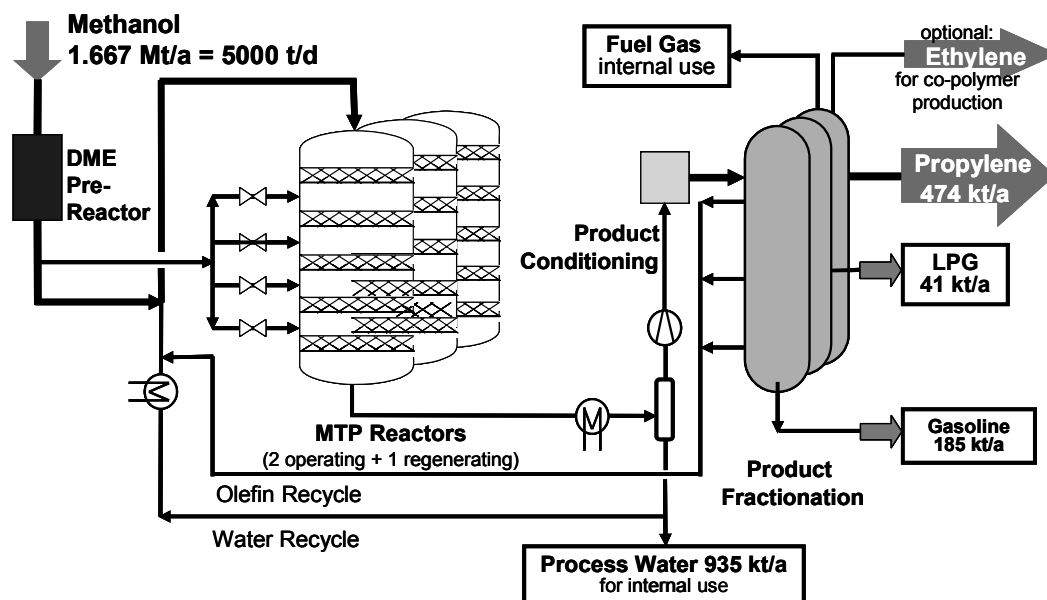


Figure 2.14 Diagramme simplifié du Procédé *MTP* de Lurgi [56].

Méthanol/DME sont convertis à plus de 99 % et le produit prédominant de la réaction est le propylène. Chaque réacteur a cinq ou six lits de catalyseur garantissant des conditions similaires de réaction et assurant un rendement maximal en propylène. Les conditions d'opération sont contrôlées par l'alimentation de petits courants fraîche de charge entre les lits.

Deux réacteurs fonctionnent en parallèle tandis que le troisième est en régénération ou en attente d'être mis en opération. La régénération est nécessaire après de 500-600 heures d'opération lorsque le catalyseur est désactivé par le coke. En utilisant de l'air dilué, la régénération est effectuée à des conditions plus douces possibles, mais proches des conditions d'opération, évitant ainsi les contraintes thermiques sur le catalyseur.

2.4. Transformation du DME en Oléfines

2.4.1. Considération industrielle

Deux voies peuvent être considérées pour la synthèse d'oléfines légères à partir de gaz de synthèse. La première est la synthèse du DME à partir du gaz de synthèse par la déshydratation du méthanol (procédé à deux étapes) et la deuxième est la synthèse directe du DME à partir du gaz de synthèse (procédé à une étape).

L'utilisation du DME comme alimentation au lieu du méthanol pour la synthèse d'oléfines a un certain nombre d'avantages pouvant être récapitulés de la façon suivante :

- **Forte sélectivité en hydrocarbures par la conversion du DME.** Dans des conditions d'opération similaires, la sélectivité en hydrocarbures est plus élevée (61 % massique) lorsque le DME est utilisé comme réactif comparativement au méthanol (44 % massique) [57].
- **Faible coût d'équipement.** La route du DME vers les oléfines évite donc la nécessité d'un réacteur séparé pour la déshydratation du méthanol [58-61], permettant une économie substantielle au niveau du capital d'investissement et des coûts d'opération et de maintenance.
- **Élimination des contraintes thermodynamiques.** Dans le cas de la synthèse du méthanol, l'eau produite favorise la réaction « *water gas shift* » [57-59]. D'autre part, dans le cas de la production de DME à partir du gaz de synthèse (procédée à une étape), les limitations thermodynamiques pour la conversion du méthanol sont éliminées avec un procédé qui requiert des pressions d'opération plus faibles et conduisant à une conversion du CO (monoxyde de carbone) de 90 %. Le tout entraîne une réduction des coûts d'investissement entre 5-8 % et des coûts d'opération de 5 % [60, 62-64].
- **Faible exothermicité.** Étant donné que le DME élimine une étape de déshydratation exothermique, la réaction du DME à oléfines (*DTO*) libère seulement le 77,5 % de la chaleur de réaction de la conversion du méthanol. Kolesnichenko *et al.* [65] ont comparé la synthèse des oléfines légères à partir du DME en utilisant une zéolithe à base de ZSM-5 avec les données d'un procédé *MTO* sur une zéolithe ZSM-5 à 450 °C. Ils ont montré qu'une sélectivité élevée en oléfines (90 % massique) et à une activité catalytique stable (700 h) peuvent être obtenues à faible température (340 °C). Le tout facilite ainsi le contrôle de la chaleur dans le procédé de conversion du DME.
- **Faible rapport H₂/CO pour la synthèse du DME.** Le gaz de synthèse contient du CO, du CO₂ et de l'hydrogène (H₂). Le DME peut être produit avec un rapport molaire H₂/CO de 1 au lieu de 2, comme dans le cas de la synthèse du méthanol. Une pression totale inférieure est donc plus appropriée pour la synthèse du DME [66, 67]. Ce faible

rapport H_2/CO réduit de manière significative le nombre d'équipements et augmente la conversion du gaz de synthèse.

Malgré l'attrait économique qui peut représenter la synthèse d'oléfines légères à partir du DME, les travaux de recherche dans ce domaine en sont encore à leurs premières étapes [68]. Le procédé diméthyléther à propylène (*DTP*) de *Japan Gasoline Co (JGC)/Mitsubishi* est l'unique technologie disponible pour la fabrication à haut rendement de propylène à partir de DME produit à partir de gaz de synthèse en une seule étape. Le développement du procédé *DTP* de *JGC/Mitsubishi* est en cours depuis 2007. Cette recherche est faite par *JGC*, conjointement avec *Mitsubishi Chemicals*.

2.4.2. La performance des catalyseurs

Trois importants paramètres doivent être considérés afin d'évaluer la performance des catalyseurs :

- La conversion du DME
- La sélectivité en oléfines légères ($C_2^- - C_4^-$)
- La stabilité en fonction du temps

La performance d'un catalyseur *DTO* au cours du temps est un des indicateurs clés pour la sélection d'un catalyseur pour des applications industrielles. La durée de vie du catalyseur est un facteur essentiel pour la conception d'un réacteur afin d'assurer un fonctionnement stable de l'usine. Les meilleures performances des catalyseurs obtenues pour la réaction *DTO* sont rapportées dans le Tableau 2.1.

La conversion du DME est presque totale dans toutes les études rapportées. Cependant, la sélectivité en oléfines légères change pour les différents systèmes catalytiques utilisés dans une gamme de 64 à 93 % massique.

Tableau 2.1 Performance du catalyseur pour la réaction dans un réacteur à lit fixe.

Composants de catalyseur	Alimentation (vol %)	T ^a (°C)	P ^b (barg)	GHSV ^c (h ⁻¹)	Temps de vie (h)	Conv. DME ^e (%)	Sélectivité (% massique)			Réf.
							C ₂ ^{=f}	C ₃ ^{=g}	C ₂ ⁼ - C ₄ ⁼	
La-Zr modifié HTsVM (H-ZSM-5 analogue)/Al ₂ O ₃	DME (20%) +N ₂	360	1	2000	-	98	29	49	89	[62]
Zn-modifié HTsVM (H-ZSM-5 analogue)/Al ₂ O ₃	DME (20%) +N ₂ + water (trace)	400	1	1250	19	93	48	30	83	[69]
H ₃ PO ₄ /ZrO ₂ /H-ZSM-5	DME (17%) +N ₂	450	1	27.6 ^d	30	100	3	45	63 ^h	[70]
Ca-B-P modifié H-ZSM-5	DME (90%) +N ₂	530	1	1000	146	100	-	-	64 ^h	[71]
Ca modifié H-ZSM-5	DME (50%) +N ₂	530	1	4.8 ^d	254	100	-	-	79	[72]
Ca modifié HZSM-5 (Boéhmite liant)	DME (17%) +N ₂	400	1	1440	36	100	10	26	64	[73]

a. T = Température, b. P = Pression, c. *GHSV*=gas hourly space velocity, d. g-DME/g-cat/h, e. Conv. DME=Conversion du DME, f. C₂⁼ éthylène, g. C₃⁼ Propylène, h. C₂⁼ - C₅⁼ Sélectivité en oléfines.

2.5. Influence des conditions d'opération en la formation du propylène

2.5.1. L'acidité

L'acidité de la ZSM-5 pour la formation d'oléfines légères à partir du DME et/ou du méthanol a fait l'objet de plusieurs recherches. Chang *et al.* [74] ont rapporté que la sélectivité en oléfines peut être améliorée à l'aide de la ZSM-5 avec un rapport Si/Al élevé. Ceci est principalement dû à une faible concentration en sites acides. Selon la littérature, deux approches ont été utilisées pour étudier l'effet de l'acidité :

- Modification de la ZSM-5 par l'addition d'un élément métallique et/ou non métallique.
- Variation du rapport Si/Al de la ZSM-5.

2.5.1.1. Modification de la ZSM-5

Pour augmenter la sélectivité en oléfines légères lors de la conversion du méthanol, plusieurs modifications de la zéolithe ZSM-5 ont été proposées. Rodewald [75] a observé une augmentation de la sélectivité en éthylène sur la zéolithe ZSM-5 échangée avec des cations qui ont un rayon ionique supérieur à 1 Å (Cs (Cérium), Ba (Baryum)). À faible conversion du méthanol, la sélectivité en éthylène sur l'H-ZSM-5 était approximativement 10 % inférieure comparativement à la Cs-ZSM-5.

Kaeding et Butter [76] ont modifié une ZSM-5 avec des composés du phosphore. La sélectivité en paraffines (C₂ - C₄) a diminué de 39 à 5 % (massique) et pour les aromatiques de 40 à 20 % (massique), tandis que la sélectivité en oléfines a augmenté de 1.9 à 39 % (massique). Ces résultats ont aussi été confirmés par d'autres groupes de recherche [77-79].

Yaripour *et al.* [80] ont montré que l'addition de 1 % molaire de bore contribue à la stabilité de la nano-ZSM-5 parce qu'il inhibe la formation de coke. Cette modification a influencé positivement sur la sélectivité en propylène. La présence de bore dans la structure de la ZSM-5 favorise donc l'acidité et entrave la possibilité d'obstruction par la cokéfaction.

Certains groupes de recherche [73, 81-85] ont démontré que l'addition d'un métal tel que Calcium (Ca) ou des éléments de transition contribuent à réduire la densité des sites acides qui ont le potentiel de favoriser la formation du coke, sans détruire la matrice structurale de la ZSM-5. La modification favorise également la sélectivité en propylène et en alcènes

supérieurs. Zhang *et al.* [82] ont constaté que le temps de vie du catalyseur dépend de la charge de Ca, par conséquent, augmenter la charge de Ca augmente à la fois le temps de vie du catalyseur et la sélectivité vers les oléfines.

2.5.1.2. Influence du rapport Si/Al

Il existe une corrélation linéaire entre le contenu d'aluminium dans la ZSM-5 et l'activité du catalyseur [2]. La variation du rapport Si/Al en même temps de contact (ou même *GHSV* de l'anglais *Gas Hourly Space Velocity*) et sous la même pression permet de délimiter le trajet de réaction du méthanol [74]. Des études sur la conversion du méthanol en fonction du temps de contact sur des zéolithes H-ZSM-5 avec différents rapports Si/Al ont révélé que le rendement maximal en oléfines légères est obtenu à faible conversion du méthanol et avec un rapport Si/Al élevé [74, 77]. Cependant, une autre étude [79] a démontré qu'un rapport Si/Al supérieur à 200 génère une diminution du rendement en oléfines légères (Tableau 2.2).

Tableau 2.2 Les rendements des oléfines légères pendant la conversion de méthanol sur H-ZSM-5 avec différents rapports Si/Al [79]

Si/Al	50	100	200	400
Conversion du méthanol	87.1	90.7	94.2	94.4
Rendement (g-formé/100 g-alimentation)				
C₂⁼	7.3	8.1	8.7	7.7
C₃⁼	5.3	5.7	5	4.5
C₄⁼	2.9	4	4.5	3.9
C₂⁼ - C₄⁼	15.5	17.8	18.2	16.1

Basé sur les résultats présentés au Tableau 2.2, il est clair que la ZSM-5 avec un rapport Si/Al = 200 donne les rendements les plus élevés des oléfines (C₂⁼ - C₄⁼), ce qui est en accord avec les résultats obtenus par plusieurs auteurs [74, 86, 87].

2.5.2. Température

L'effet de l'augmentation de la température sur la distribution des produits lors de la conversion du méthanol sur la zéolithe ZSM-5 est similaire à l'augmentation du temps de

contact (ou diminution de la *GHSV*) à température constante [26]. Chang *et al.* [74] ont étudié la conversion du méthanol sur la ZSM-5 (Si/Al = 250) dans un intervalle de température de 400 à 500 °C. Les auteurs ont conclu que la combinaison d'une faible acidité et d'une température élevée est essentielle pour maximiser la sélectivité en oléfines.

Hajimirzaee *et al.* [88] ont étudié l'effet de la température sur la conversion du méthanol en hydrocarbures sur la zéolithe ZSM-5 (Si/Al = 100) entre 340 à 460 °C. Les résultats montrent que la conversion du méthanol augmente de 80 à 94 % par l'élévation de la température à partir de 340 à 400 °C. Toutefois, à plus haute température, la conversion diminue de 94 % à 75 %. Ceci suggère une désactivation plus rapide du catalyseur après de 4 h de réaction dans cet intervalle de température. La sélectivité en propylène augmente de 23 % à 36 % lorsque la température est élevée de 340 °C à 420 °C. Cependant, une diminution de 19 % de la sélectivité en propylène est observée à 460 °C. La sélectivité en éthylène a diminué de manière significative (48 % à 26 %) lors d'une augmentation de la température de 340 °C à 360 °C, suivi d'un plateau jusqu'à 440 °C. À partir de 460 °C une diminution de 16 % de la sélectivité en éthylène a été observée. Dehertog *et al.* [77] ont observé que le rendement en éthylène diminue avec l'augmentation de la température, à la différence des rendements en propylène et en butène. Ils ont également observé une forte dépendance de la température sur le rendement et la distribution des oléfines à des températures élevées. Ils indiquent que l'éthylène est plus abondant à basse température, tandis que le butène et le propène en particulier deviennent plus importants à haute température. Il est considéré que la température élevée favorise la formation d'alcènes, au détriment des réactions d'aromatisation et, par conséquent, le rendement en éthylène diminue avec l'augmentation de la température, à la différence des rendements en propylène et en butène [74, 77]. Cependant, une plus grande augmentation de la température conduit à la décomposition du méthanol et produit d'autres éléments basiques, tels que le méthane, l'H₂, et le CO [89, 90].

2.5.3. Pression partielle

Le premier succès dans l'augmentation de la sélectivité en oléfines légères a été rapporté par Chang *et al.* [91] en réduisant la pression partielle d'alimentation du méthanol. Froment *et al.* [77] ont démontré qu'en réduisant la pression partielle du méthanol, le rendement et la distribution des oléfines sont affectés de la même façon pour une température de réaction de

480 °C. Le rendement en oléfines légères augmenté de manière significative lorsque la pression partielle du méthanol diminue de 1.04 bar à 0.05 bar. Ce gain du rendement est dû exclusivement au propylène, dont le rendement a presque doublé.

Dans un récent article, Hajimirzaee *et al.* [88] ont montré qu'en augmentant la pression de 1 bar à 10 bars, la conversion du méthanol a augmenté de 93 % à 98 % et diminue légèrement à 96 % à 20 bars. La sélectivité en propylène a diminué significativement de 36 % à 18 %, tandis que la sélectivité en éthylène a augmenté de 24 à 37 %. De plus, la sélectivité en butène a diminué de 10 à 3 %. Le fait que l'éthylène augmente alors la sélectivité en propylène diminue à pression plus élevée peut être liée à une désactivation plus rapide du catalyseur par la cokéfaction au cours du temps dû à la grande influence de la réaction de transfert d'hydrogène [92]. La réaction entre le coke et le méthanol est mise en œuvre pour la méthylation et la déshydrogénation [93].

Afin de réduire la pression partielle du méthanol et du DME plusieurs diluants sont rapportés dans la littérature :

- **L'azote (N₂):** Dans la plupart des études sur la transformation du diméthyléther en oléfines, la pression partielle du DME est réduite à l'aide de l'azote. Parmi les onze systèmes *DTO* énumérés dans le Tableau 2.1, neuf d'entre eux ont utilisé l'azote comme diluant. L'utilisation de l'azote répond aux critères mentionnés ci-dessus, étant un gaz inerte pour la réaction *DTO*, économiquement viable, facile à séparer, et respectueux de l'environnement. Cependant, comme la réaction du DME est fortement influencée par sa pression partielle, la dilution doit être optimisée pour atteindre les rendements faisables en oléfines légères. À cet égard, l'amélioration attendue des rendements en oléfines légères avec la réduction de la pression partielle du DME a été confirmée par Sardesai *et al.* [57-59] et Omata *et al.* [71]. En outre, dans certaines études [59, 62, 63, 73], l'azote a été utilisé comme un point de référence pour évaluer les effets secondaires d'autres diluants.
- **Le CO₂ :** Différents effets ont été rapportés lorsque le CO₂ est utilisé comme diluant, il est toutefois important de noter que cela dépend du système catalytique utilisé. Jian-ming *et al.* [73] ont examiné l'efficacité du catalyseur Ca-HZSM-5 pour la réaction *DTO* en utilisant différentes concentrations de DME en présence de nombreux

diluants. Ils ont reporté un effet positif de la dilution de CO₂ en termes de rendement en oléfines et de stabilité du catalyseur. Ces améliorations sont principalement dues à la possible suppression de la déposition du coke, par voie de la réaction de Boudouard ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$). Inclusive les auteurs ont appuyé leur hypothèse sur l'influence du CO₂ par le suivi de la composition de CO dans le gaz (H₂, CO, CO₂, méthane (CH₄)) à la sortie du réacteur où l'azote et le CO₂ étaient utilisés comme diluants. Dans une autre étude, Sardesai *et al.* [59] ont constaté que l'utilisation du CO₂ comme diluant n'a pas d'effets secondaires par rapport à l'azote dans une gamme de dilution de 30 à 75 % en volume sur la H-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 280) à 400 °C et 1 barg. En revanche, les expériences réalisées par Kolesnichenko *et al.* [62], ont montré un effet légèrement négatif lorsque le CO₂ est remplacé par l'azote, car la conversion du DME a été réduite de 97.8 à 89.4 %. De la même façon, la sélectivité en oléfines (C₂⁼-C₅⁼) a diminué de 88.6 à 80.7 % massique.

- **L'eau :** La vapeur d'eau peut être utilisée comme une alternative pour réduire la pression partielle du DME. À cet égard, Jian-ming *et al.* [73] ont rapporté que la ZSM-5 a montré une faible activité en présence de vapeur d'eau en plus d'une diminution en la conversion du DME de 94 % à 80 % pendant les 8 heures de réaction. Une explication possible est que le DME réagit avec l'eau pour produire du méthanol lorsque la concentration en eau est très élevée. Par conséquent, l'équilibre réactionnel du DME est déplacé vers la formation du méthanol.

2.5.4. Temps de résidence

Des études sur l'effet du temps de résidence sur la conversion du méthanol et la distribution des hydrocarbures ont clairement montré que les oléfines (C₂⁼-C₄⁼) sont des intermédiaires dans la conversion du méthanol en gazoline [26, 74]. Le Tableau 2.3 montre la distribution des oléfines légères à l'intérieur de la fraction d'hydrocarbures. Il est clair qu'à des faibles vitesses spatiales, les principaux hydrocarbures sont des oléfines, mais les rendements sont très faibles en raison de la faible conversion du méthanol.

Tableau 2.3 Rendement en oléfines lors de la conversion du méthanol sur la zéolithe H-ZSM-5 en fonction du temps de résidence [26]

Température (°C)	371	
Temps de résidence (g-cat.h/mol)	0.07	0.7
Conversion du méthanol (%)	32.6	78.6
Oléfines % en massique		
Éthylène	18.1	12.4
Propylène	48.2	26.7
Butènes	11.9	15.8

À des faibles vitesses spatiales, la conversion du méthanol ou du DME en hydrocarbures est très lente, mais dans une gamme limitée de vitesses spatiales, la concentration d'hydrocarbures augmente rapidement à mesure que la vitesse augmente. Selon Espinoza [94] l'augmentation rapide de la conversion du méthanol en hydrocarbures en fonction du temps de résidence est simplement liée à la concentration requise de l'intermédiaire DME.

2.5.5. Influence du liant

Le développement d'un catalyseur industriel implique que sa formulation permet une mise à l'échelle qui soit faisable et économiquement réalisable avec des matériaux ayant les propriétés macroscopiques appropriés [95, 96]. Bien que l'approche à grande échelle, y compris le choix de la formulation et la méthode pour la mise en forme peuvent profondément influencer sur les propriétés des catalyseurs obtenus, peu d'études scientifiques ont été consacrées à rationaliser les effets en découlant. La nécessité d'une meilleure compréhension a été récemment mise en évidence sur des catalyseurs zéolithiques, a révélé que les interactions avec les liants, qui sont des composants vitaux pour leur application, pourraient entraîner de multiples effets d'origine chimique et physique [97, 98].

Des avancées significatives sur la compréhension mécanistique de l'interaction entre les propriétés, les conditions du procédé, et la performance ont été obtenues sur une large variété de types de structures zéolithiques, en incluant les catalyseurs de ZSM-5 utilisés commercialement [31, 51, 52, 74]. Cependant, puisque la grande majorité de cette

connaissance a été dérivée par rapport aux poudres de zéolites pures, l'impact de la mise en forme reste intangible. L'intérêt potentiel des interactions entre le liant et la zéolithe peuvent être clairement illustrés dans le cas des catalyseurs ZSM-5 qui présentent une large distribution du produit.

Récemment, Michels *et al.* [96] ont étudié l'impact des trois liants (la boémite, la silice hydrophile et l'attapulgite) sur la réaction du méthanol en hydrocarbures. Les auteurs ont montré que l'attapulgite est l'unique liant qui a favorisé la longévité et la sélectivité en oléfines légères de la zéolithe ZSM-5.

2.6. Formation du coke et désactivation de la zéolithe acide

2.6.1. Généralité

La formation du coke (des espèces carbonées) est essentiellement un processus chimique : le coke doit être un produit stable de la réaction dans les conditions d'opération. Ce processus est très complexe, ce qui implique différentes étapes successives (Figure 2.15).

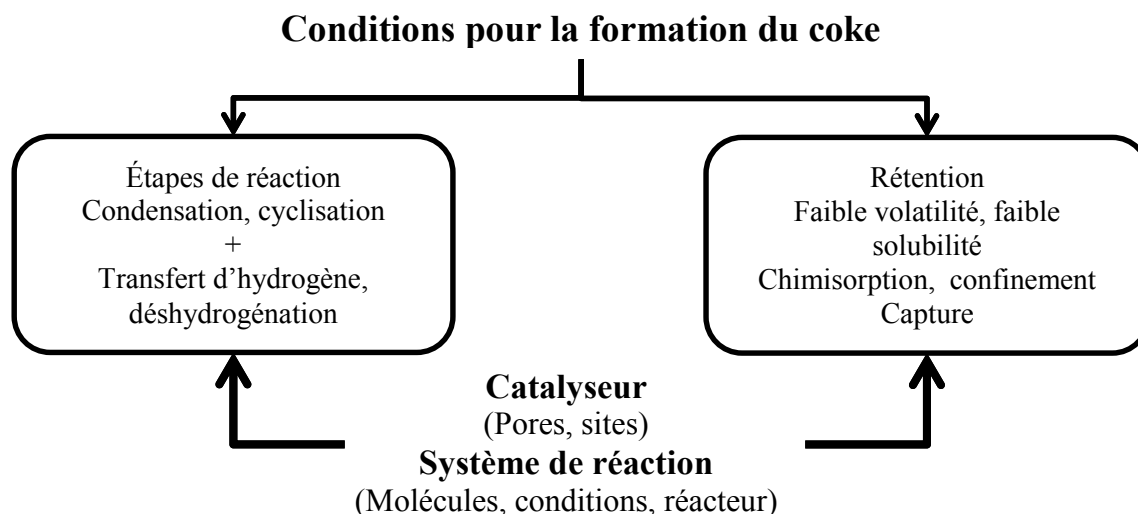


Figure 2.15 Les principales exigences chimiques et physiques pour la formation du coke adapté de Guisnet *et al.*, [99].

Parmi ces étapes, les réactions intramoléculaires (cyclisation) et intermoléculaires (condensation) jouent un rôle clé. Ces réactions (exothermiques) sont généralement réversibles dans les conditions d'opération où la concentration des produits de condensation est limitée

par l'équilibre thermodynamique. Cependant, ces produits de condensation sont généralement soumis à des réactions secondaires presque irréversibles.

Les molécules du coke formées au cours de la transformation catalytique d'hydrocarbures sont habituellement composées polyaromatiques très stables qui, en plus de réactions de condensation, requièrent pour leur formation des réactions de stabilisation (d'hydrogénation ou de transfert d'hydrogène, etc.) [99, 100].

La formation du coke bien qu'elle est très complexe, a la caractéristique essentielle de procédés catalytiques :

- Le taux de cokage est, comme la vitesse de formation des produits désirés, très dépendant de la caractéristique des sites acides et des réactifs;
- La formation de molécules du coke peut être produite à travers de différents moyens cinétiques : (i) directement à partir de molécules du réactif en parallèle avec la formation de produits désirés, (ii) à partir de la transformation secondaire des produits souhaités ou (iii) à partir des deux modes;
- Comme la formation de produits désorbés, la formation du coke subit une désactivation par du coke. Toutefois, cette désactivation est généralement plus prononcée que celle liée à la formation de produits désorbés tel que démontré par la diminution des temps de réaction du rapport cokéfaction/craquage pendant la transformation de n-heptane sur quatre zéolithes [99].

Une autre particularité essentielle du coke est l'exigence d'être non désorbé, signifiant que la formation de molécules associées au coke ne requiert pas seulement des étapes chimiques, mais également leur rétention à l'intérieur des pores ou à la surface externe du catalyseur (Figure 2.15) [101]. La rétention des molécules de coke peut être due : (i) à leur blocage stérique à l'intérieur des micropores, (ii) à leur forte chimisorption en général sur les sites actifs, souvent associée à l'effet de confinement et (iii) à leur faible volatilité (réaction en phase gazeuse) ou à leur solubilité (réaction en phase liquide) (Figure 2.15). Ces trois possibilités peuvent être produites indépendamment ou en association.

Dans les deux aspects de la formation du coke, le processus chimique et la rétention, les caractéristiques du système catalyseur – réaction jouent un rôle décisif.

2.6.2. Mode de formation du coke

Les modes de formation du coke ainsi que l'origine de sa rétention peuvent être facilement établis à partir de la variation de la composition du coke en fonction du temps de réaction. Il a été rapporté que la température de réaction affecte de manière significative la composition du coke ainsi, à basse température (<200 °C), les composés carbonés responsables de la désactivation ne sont généralement pas des polyaromatiques alors qu'à haute température (> 400 °C), des polyaromatiques peuvent être prédominants [99]. En conséquence, les deux modes de formation de composés carbonés ainsi que la cause de leur rétention seront différents. À des températures intermédiaires, la formation du coke est généralement produite par une combinaison des modes à basse et à haute température [99].

2.6.2.1. Formation du coke à basse température

À basses températures, les principales applications des zéolithes acides sont pour la synthèse de composées pétrochimiques et de produits chimiques fins à partir d'hydrocarbures très réactifs [99].

La formation du coke à partir de propylène a été étudiée à 120 °C sur deux zéolithes acides : une zéolithe HFAU (*faujasite*) de grand pore et une zéolithe HMFI de pore moyenne [100]. Toutes les molécules de coke formées pendant la réaction sont solubles dans le dichlorométhane, mais seulement après de la dissolution de la matrice de la zéolithe, ce qui démontre leur localisation à l'intérieur des micropores.

Les composantes du coke formées au cours de la transformation du propylène ($C_3^=$) sont aliphatiques et présentent un certain nombre d'atomes de carbone qui n'est pas un multiple de trois (Tableau 2.4).

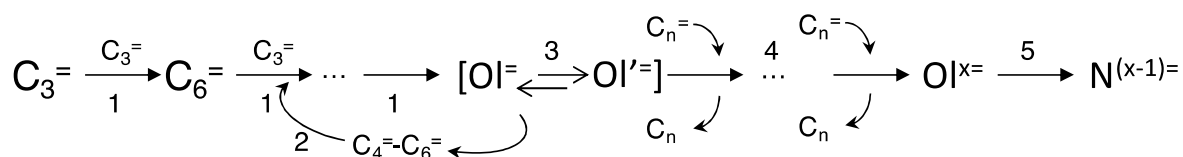
Tableau 2.4 Molécules de coke formées sur des zéolithes de grand (HFAU) et moyen (HMFI) pore pendant la transformation du propylène à basses températures (100 – 120 °C) [100]

Caractéristiques du coke	HFAU	HMFI
Rapport atomique H/C	1.8	2
n_c^a	25-40	10-35
Z^b	-6, -4, -2, 0, + 2	-2, 0, + 2
n_{I+C}^c	4, 3, 2, 1, 0	2, 1, 0
$CH_3/(CH_2+CH)$	1.5	0.25
Size (Å)	(6 x 25 -40)	(4.3 x 10 – 35)
$bp_{760} (K)^d$	625 - 800	450 – 760

a. n_c = nombre de carbones, b. principales familles $Z=C_nH_{2n+z}$, c. n_{I+C} = nombre d'insaturations et cycles, d. bp= le point d'ébullition.

Les composants du coke dépendent de manière significative de la zéolithe et sont nécessairement liés à nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations (de 0 à 4 avec l'HFAU versus 0 à 2 avec la MFI) et leur degré de ramification.

Cependant, à partir de cette composition du coke, il peut être conclu que sur les deux zéolithes, la cokéfaction est produite par des routes identiques impliquant cinq types de réaction (Figure 2.16) : (1) l'oligomérisation et la co-oligomérisation, (2) le craquage, (3) le réarrangement, (4) le transfert d'hydrogène et (5) la cyclisation.



OI= oligomère, OI'= oligomère isomère, OI'x= oligomère insaturé, $N^{(x-1)}$ naphtène insaturé

Figure 2.16 Schématisation de la formation de molécules de coke pendant la transformation du propylène à 120 °C sur les zéolithes HMFI et HFAU [99]

Les différences de composition de coke peuvent être liées à un inférieur rapport de taux 3/1 et 4/1 sur l' HMFI que sur l'HFAU, en raison des sévères restrictions stériques aux intersections des canaux de l'HMFI que dans les grandes supercages de l'HFAU. En outre, il convient de

souligner qu'une partie des molécules de coke résultent des réactions d'oligomérisation et de co-oligomérisation uniquement et correspondent donc à du coke réversible (en particulier sur HMFI). Leur rétention à l'intérieur des micropores n'est pas due à leur chimisorption sur les sites acides, à leur capture, mais plutôt à leur faible volatilité (Tableau 2.4) et probablement aussi à un effet de confinement [102].

2.6.2.2. Formation du coke à haute température

À haute température ($> 400\text{ °C}$), pratiquement tous les hydrocarbures peuvent être transformés sur zéolithes acides et la transformation désirée est toujours accompagnée par la formation du coke. Comme à faible température, les molécules de coke sont généralement solubles dans le dichlorométhane après une dissolution acide de la matrice de la zéolithe, ce qui démontre leur localisation à l'intérieur des micropores [103]. Toutefois, il devrait être souligné qu'à plus haute température de réaction, le teneur en coke est inférieur représentant donc l'apparition de coke insoluble.

Cependant, alors qu'à faible température la composition du coke est extrêmement dépendante du réactif (Tableau 2.5), ce n'est pas le cas à des températures élevées. C'est ainsi qu'à 400 °C , à de faibles teneurs en coke, les méthylpyrènes sont les principaux composants du coke résultant de la transformation sur la HMFI du n-heptane, du propylène, du toluène, ou encore d'un mélange propylène-toluène. À des teneurs plus élevées du coke, de grands composés polyaromatiques, insolubles dans le chlorure de méthylène sont également formés [99].

Tableau 2.5 Caractéristique principale du coke formé pendant les réactions à basse température et à haute température sur des zéolithes acides [99].

Caractéristiques	Du coke à basse température	Du coke à haute température
Composition	Très dépendent du type de réactif	Très dépendent de la structure du pore de la zéolithe
Location	Dans les micropores de la zéolithe	
Réactions impliquées	Essentiellement les réactions de condensation à « coke réversible » plus un nombre limité d'étapes de stabilisation : réarrangement, transfert d'hydrogène.	Condensation plus un grand nombre d'étapes de stabilisation : transfert d'hydrogène, la cyclisation par déshydrogénation et l'accouplement.
Cause de la rétention	Des zéolithes avec grands et moyens pores : essentiellement une faible volatilité, confinement.	Blocage stérique

Comme conclusion sur les modes de formation du coke, la température a un effet déterminant sur la composition des composés carbonés responsables de la désactivation de la zéolithe acide, par conséquent, sur le mode de cokéfaction et la cause de rétention du coke.

2.7. Liste de Références

1. Tanabe, K. and Hölderich, W. (1999). Industrial application of solid acid–base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 181, (2), p. 399-434.
2. Olson, D., Kokotailo, G., Lawton, S. and Meier, W. (1981). Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *The Journal of Physical Chemistry*, 85, (15), p. 2238-2243.
3. Xu, R., (2007). *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*, ed. J.w.a. Sons. Asia, Singapore; Hoboken, N.Y.
4. Weitkamp, J. and Hunger, M., (2007). Chapter 22 Acid and base catalysis on zeolites, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 168*. H.v.B.A.C. Jiří Čejka and S. Ferdi, Editors., Elsevier. p. 787-835.
5. Corma, A. (2003). State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *Journal of Catalysis*, 216, (1–2), p. 298-312.
6. Barthomeuf, D. and Beaumont, R. (1973). X, Y, aluminum-deficient, and ultrastable faujasite-type zeolites: III. Catalytic activity. *Journal of Catalysis*, 30, (2), p. 288-297.
7. Guisnet, M. and Gilson, J., (2002). *Zeolites for cleaner technologies*. Catalytic science series: vol. 3: Covent Garden, London : Imperial College Press.
8. Baerlocher, C., McCusker, L. and Olson, D., (2007). *Atlas of zeolite framework types*. Amsterdam-London-New Yor-Oxford-Paris-Shannon-Tokio.
9. Wang, Q., Giannetto, G., Torrealba, M., Perot, G., Kappenstein, C. and Guisnet, M. (1991). Dealumination of zeolites II. Kinetic study of the dealumination by hydrothermal treatment of a NH₄NaY zeolite. *Journal of Catalysis*, 130, (2), p. 459-470.
10. Lohse, U., Stach, H., Thamm, H., Schirmer, W., Isirikjan, A., Regent, N. and Dubinin, M. (1980). Dealuminierte Molekularsiebe vom Typ Y Bestimmung des Mikro- und Sekundarporenvolumens durch Adsorptionsmessungen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.*, 460, p. 179-190.
11. Uytterhoeven, J., Christner, L. and Hall, W. (1965). Studies of the Hydrogen Held by Solids. VIII. The Decationated Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry* 69, p. 2117-2126.
12. Kuhi, G., (1977). Acidity of Mordenite, in *Molecular Sieves II, Vol. 40*. American Chemical Society. p. 96-107.
13. Kerr, G. (1967). Intracrystalline rearrangement of constitutive water in hydrogen zeolite Y. *The Journal of Physical Chemistry*, 71, (12), p. 4155-4156.
14. Gontier, S. and Tuel, A., (1997). Incorporation and stability of trivalent cations in mesoporous silicas prepared using primary amines and surfactant, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 105*. S.-K.I. Hakze Chon and U. Young Sun, Editors., Elsevier. p. 29-36.
15. Beck, J., Vartuli, J., Roth, W., Leonowicz, M., Kresge, C., Schmitt, K., Chu, C., Olson, D., Sheppard, E., McCullen, S., Higgins, J. and Schlenker, J. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114, (27), p. 10834-10843.
16. Kresge, C., Leonowicz, M., Roth, W., Vartuli, J. and Beck, J. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359, (6397), p. 710-712.
17. Guo, Z. (2010). Chiral mesoporous silica behaves as a carrier of chiral drugs. *nanotechweb*, 1.

18. Jaroniec, M., Choma, J. and Kruk, M., (2000). On the applicability of the Horwath-Kawazoe method for pore size analysis of MCM-41 and related mesoporous materials, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 128*. Unger K.K., Kreysa G., and Baselt J. P., Editors., Elsevier. p. 225-234.
19. Jaroniec, M., Kruk, M., Olivier, J.P. and Koch, S., (2000). A new method for the accurate pore size analysis of MCM-41 and other silica based mesoporous materials, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 128*. Unger K.K., Kreysa G., and Baselt J. P., Editors., Elsevier. p. 71-80.
20. Jaroniec, M., Kruk, M. and Sayari, A., (2000). Recent advances in adsorption characterization of mesoporous molecular sieves, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 129*. Sayari A. and Jaroniec M., Editors., Elsevier. p. 587-596.
21. Wang, G., Wang, Y., Liu, Y., Liu, Z., Guo, Y., Liu, G., Yang, Z., Xu, M. and Wang, L. (2009). Synthesis of highly regular mesoporous Al-MCM-41 from metakaolin. *Applied Clay Science*, 44, (1-2), p. 185-188.
22. Naik, S., Bui, V., Ryu, T., Miller, J. and Zmierzczak, W. (2010). Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 381, (1-2), p. 183-190.
23. Chen, F., Huang, L., Yang, X. and Wang, Z. (2013). Synthesis of Al-substituted MCM-41 and MCM-48 solid acids with mixed cationic-anionic surfactants as templates. *Materials Letters*, 109, p. 299-301.
24. Stocker, M. (1999). Review: Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. *Microporous and Mesoporous Materials*, 29, p. 3-48.
25. Olah, G. (1981). Higher coordinate (hypercarbon containing) carbocations and their role in electrophilic reactions of hydrocarbons. *Pure and applied chemistry*, 53, p. 201-207.
26. Chang, C. and Silvestri, A. (1977). The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. *Journal of Catalysis*, 47, (2), p. 249-259.
27. Chang, (1983). *Hydrocarbons from Methanol*, Mobil Research and Development Corporation Central Research Division ed. New Jersey. 1-118.
28. Tian, P., Wei, Y., Ye, M. and Liu, Z. (2015). Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. *ACS Catalysis*, 5, (3), p. 1922-1938.
29. Kagi, D. (1981). Mechanism of conversion of methanol over ZSM-5 catalyst. *Journal of Catalysis*, 69, (1), p. 242-243.
30. Haw, J., Song, W., Marcus, D. and Nicholas, J. (2003). The Mechanism of Methanol to Hydrocarbon Catalysis. *Accounts of Chemical research*, 36, (5), p. 317-326.
31. Dessau, R. (1986). On the H-ZSM-5 catalyzed formation of ethylene from methanol or higher olefins. *Journal of Catalysis*, 99, (1), p. 111-116.
32. Dessau, R. and LaPierre, R. (1982). On the mechanism of methanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5. *Journal of Catalysis*, 78, (1), p. 136-141.
33. Mole, T., Whiteside, J. and Seddon, D. (1983). Aromatic co-catalysis of methanol conversion over zeolite catalysts. *Journal of Catalysis*, 82, (2), p. 261-266.
34. Dahl, I. and Kolboe, S. (1993). On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34. *Catalysis Letters*, 20, (3-4), p. 329-336.
35. Dahl, I. and Kolboe, S. (1994). On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34: I. Isotopic Labeling Studies of the Co-Reaction of Ethene and Methanol. *Journal of catalysis*, 149, (2), p. 458-464.
36. Dahl, I. and Kolboe, S. (1996). On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34: 2. Isotopic Labeling Studies of the Co-reaction of Propene and Methanol. *Journal of Catalysis*, 161, (1), p. 304-309.

37. Hunger, M., Seiler, M. and Buchholz, A. (2001). In situ MAS NMR spectroscopic investigation of the conversion of methanol to olefins on silicoaluminophosphates SAPO-34 and SAPO-18 under continuous flow conditions. *Catalysis Letters*, 74, (1-2), p. 61-68.
38. Kvisle, S., Fuglerud, T., Kolboe, S., Olsbye, U., Lillerud, K. and Vora, B., (2008). Methanol-to-Hydrocarbons, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
39. Arstad, B. and Kolboe, S. (2001). Methanol-to-hydrocarbons reaction over SAPO-34. Molecules confined in the catalyst cavities at short time on stream. *Catalysis Letters*, 71, (3), p. 209-212.
40. Arstad, B. and Kolboe, S. (2001). The Reactivity of Molecules Trapped within the SAPO-34 Cavities in the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 123, (33), p. 8137-8138.
41. Song, W., Haw, J., Nicholas, J. and Heneghan, C. (2000). Methylbenzenes Are the Organic Reaction Centers for Methanol-to-Olefin Catalysis on HSAPO-34. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, (43), p. 10726-10727.
42. Mole, T., Bett, G. and Seddon, D. (1983). Conversion of methanol to hydrocarbons over ZSM-5 zeolite: An examination of the role of aromatic hydrocarbons using ¹³carbon- and deuterium-labeled feeds. *Journal of Catalysis*, 84, (2), p. 435-445.
43. Sassi, A., Wildman, M. and Haw, J. (2002). Reactions of Butylbenzene Isomers on Zeolite HBeta: Methanol-to-Olefins Hydrocarbon Pool Chemistry and Secondary Reactions of Olefins. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, (34), p. 8768-8773.
44. Song, W., Fu, H. and Haw, J. (2001). Selective Synthesis of Methyl-naphthalenes in HSAPO-34 Cages and Their Function as Reaction Centers in Methanol-to-Olefin Catalysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, (51), p. 12839-12843.
45. Bjørgen, M., Olsbye, U. and Kolboe, S. (2003). Coke precursor formation and zeolite deactivation: mechanistic insights from hexamethylbenzene conversion. *Journal of Catalysis*, 215, (1), p. 30-44.
46. Haw, J., Nicholas, J., Song, W., Deng, F., Wang, Z., Xu, T. and Heneghan, C. (2000). Roles for Cyclopentenyl Cations in the Synthesis of Hydrocarbons from Methanol on Zeolite Catalyst HZSM-5. *Journal of the American Chemical Society*, 122, (19), p. 4763-4775.
47. Goguen, P., Xu, T., Barich, D., Skloss, T., Song, W., Wang, Z., Nicholas, J. and Haw, J. (1998). Pulse-Quench Catalytic Reactor Studies Reveal a Carbon-Pool Mechanism in Methanol-to-Gasoline Chemistry on Zeolite HZSM-5. *Journal of the American Chemical Society*, 120, (11), p. 2650-2651.
48. Sullivan, R., Egan, C., Langlois, G. and Sieg, R. (1961). A New Reaction That Occurs in the Hydrocracking of Certain Aromatic Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 83, (5), p. 1156-1160.
49. Svelle, S., Rønning, P. and Kolboe, S. (2004). Kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions: 1. Coreaction of [¹²C]ethene and [¹³C]methanol. *Journal of Catalysis*, 224, (1), p. 115-123.
50. Svelle, S., Rønning, P., Olsbye, U. and Kolboe, S. (2005). Kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions. Part 2. Co-reaction of [¹²C]propene or [¹²C]n-butene and [¹³C]methanol. *Journal of Catalysis*, 234, (2), p. 385-400.
51. Svelle, S., Joensen, F., Nerlov, J., Olsbye, U., Lillerud, K., Kolboe, S. and Bjørgen, M. (2006). Conversion of Methanol into Hydrocarbons over Zeolite H-ZSM-5: Ethene

- Formation Is Mechanistically Separated from the Formation of Higher Alkenes. *Journal of the American Chemical Society*, 128, (46), p. 14770-14771.
52. Bjørgen, M., Lillerud, K., Olsbye, U. and Svelle, S., (2007). Conversion of methanol to hydrocarbons: Hints to rational catalyst design from fundamental mechanistic studies on H-ZSM-5, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 167*. Fábio Noronha, Martin Schmal, and Falabella Sousa-Aguiar, Editors., Elsevier. p. 463-468.
 53. Bjørgen, M., Svelle, S., Joensen, F., Nerlov, J., Kolboe, S., Bonino, F., Palumbo, L., Bordiga, S. and Olsbye, U. (2007). Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species. *Journal of Catalysis*, 249, (2), p. 195-207.
 54. Bjørgen, M., Joensen, F., Lillerud, K., Olsbye, U. and Svelle, S. (2009). The mechanisms of ethene and propene formation from methanol over high silica H-ZSM-5 and H-beta. *Catalysis Today*, 142, (1-2), p. 90-97.
 55. Svelle, S., Olsbye, U., Joensen, F. and Bjørgen, M. (2007). Conversion of Methanol to Alkenes over Medium- and Large-Pore Acidic Zeolites: Steric Manipulation of the Reaction Intermediates Governs the Ethene/Propene Product Selectivity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, (49), p. 17981-17984.
 56. Koempel, H. and Liebner, W., (2007). Lurgi's Methanol To Propylene (MTP®) Report on a successful commercialisation, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 167*. Fábio Noronha, Martin Schmal, and Falabella Sousa-Aguiar, Editors., Elsevier: Frankfurt an Main. p. 261-267.
 57. Sardesai, A. (1997). *Catalytic Conversion of Dimethyl Ether to Lower Olefins: Process and Catalyst Deactivation Studies*. The University of Akron.
 58. Sardesai, A. and Lee, S., (1998). *Hydrocarbon synthesis from Dimethyl Ether over ZSM-5 catalyst*. The University of Missouri-Columbia. p.722-726
 59. Sardesai, A. and Lee, S. (2005). Alternative Source of Propylene. *Energy Sources*, 27, (6), p. 489-500.
 60. Cai, G., Liu, Z., Shi, R., Changqing, H., Yang, L., Sun, C. and Chang, Y. (1995). Light alkenes from syngas via dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General*, 125, (1), p. 29-38.
 61. Liu, Z., Cai, G., Sun, C., He, C., Chang, Y., Yang, L., Shi, R. and Liang, J., (1998). Research progress and pilot plant test on SDTO process, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 119*. A. Parmaliana, et al., Editors., Elsevier. p. 895-900.
 62. Kolesnichenko, N., Yashina, O., Markova, N., Biryukova, E., Goryainova, T., Kulumbegov, R., Khadzhiev, S., Kitaev, L. and Yushchenko, V. (2009). Conversion of dimethyl ether into C2-C4 olefins on zeolite catalysts. *Petroleum Chemistry*, 49, (1), p. 42-46.
 63. Biryukova, E., Goryainova, T., Kulumbegov, R., Kolesnichenko, N. and Khadzhiev, S. (2011). Conversion of dimethyl ether into lower olefins on a La-Zr-HZSM-5/Al₂O₃ zeolite catalyst. *Petroleum Chemistry*, 51, (1), p. 49-54.
 64. Li, Y., Zhang, M., Wang, D., Wei, F. and Wang, Y. (2014). Differences in the methanol-to-olefins reaction catalyzed by SAPO-34 with dimethyl ether as reactant. *Journal of Catalysis*, 311, p. 281-287.
 65. Kolesnichenko, N., Goryainova, T., Biryukova, E., Yashina, O. and Khadzhiev, S. (2011). Synthesis of lower olefins from dimethyl ether in the presence of zeolite catalysts modified with rhodium compounds. *Petroleum Chemistry*, 51, (1), p. 55-60.

66. Raoof, F., Taghizadeh, M., Eliassi, A. and Yaripour, F. (2008). Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over γ -alumina. *Fuel*, 87, (13-14), p. 2967-2971.
67. Ogawa, T., Inoue, N., Shikada, T. and Ohno, Y. (2003). Direct Dimethyl Ether Synthesis. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12, (4), p. 219-227.
68. Inomata, M., Higashi, A., Makino, Y. and Mashiko, Y., (2005). *Process for the Preparation of Lower Olefins*, J. corporation, Editor.: Tokio. p. 1-7.
69. Abramova, A., Kulumbegov, R., Goryainova, T. and Khadzhiev, S. (2008). Production of lower unsaturated hydrocarbons via catalytic conversion of dimethyl ether. *Petroleum Chemistry*, 48, (1), p. 15-21.
70. Zhao, T., Takemoto, T. and Tsubaki, N. (2006). Direct synthesis of propylene and light olefins from dimethyl ether catalyzed by modified H-ZSM-5. *Catalysis Communications*, 7, p. 647-650.
71. Omata, K., Yamazaki, Y., Watanabe, Y., Kodama, K. and Yamada, M. (2009). Artificial Neural Network (ANN)-Aided Optimization of ZSM-5 Catalyst for the Dimethyl Ether to Olefin (DTO) Reaction from Neat Dimethyl Ether (DME). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, (13), p. 6256-6261.
72. Ito, H., Ooyama, K., Yamada, S., Kume, M. and Chikamatsu, N., (2007). *Catalyst, process for preparing the catalyst and process for producing lower hydrocarbon with the catalyst*. Google Patents.
73. Man, J., Zhang, Q., Xie, H., Pan, J., Tan, Y. and Han, Y. (2011). Effects of reaction atmosphere on dimethyl ether conversion to propylene process over Ca/ZSM-5. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39, (1), p. 42-46.
74. Chang, C., Chu, C. and Socha, R. (1984). Methanol conversion to olefins over ZSM-5: I. Effect of temperature and zeolite $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Catalysis*, 86, (2), p. 289-296.
75. Rodewald, P., (1978). *Manufacture of light olefins*. Google Patents.
76. Butter, S. and Kaeding, W., (1975). *Conversion of methanol and dimethyl ether*. Google Patents.
77. Dehertog, W. and Froment, G. (1991). Production of light alkenes from methanol on ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis*, 71, (1), p. 153-165.
78. Védrine, J., Auroux, A., Dejaifve, P., Ducarme, V., Hoser, H. and Zhou, S. (1982). Catalytic and physical properties of phosphorus-modified ZSM-5 zeolite. *Journal of Catalysis*, 73, (1), p. 147-160.
79. Froment, G., Dehertog, W. and Marchi, A., (1992). Zeolite catalysis in the conversion of methanol into olefins, in *Catalysis, Vol. 9*. J.J. Spivey, Editor., RSC. p. 1-64.
80. Yaripour, F., Shariatnia, Z., Sahebdehfar, S. and Irandoukht, A. (2015). Effect of boron incorporation on the structure, products selectivities and lifetime of H-ZSM-5 nanocatalyst designed for application in methanol-to-olefins (MTO) reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 203, p. 41-53.
81. Galadima, A. and Muraza, O. (2015). Recent Developments on Silicoaluminates and Silicoaluminophosphates in the Methanol-to-Propylene Reaction: A Mini Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, (18), p. 4891-4905.
82. Zhang, S., Zhang, B., Gao, Z. and Han, Y. (2010). Methanol to Olefin over Ca-Modified HZSM-5 Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, (5), p. 2103-2106.
83. Mohammadrezaei, A., Papari, S., Asadi, M., Naderifar, A. and Golhosseini, R. (2012). Methanol to propylene: the effect of iridium and iron incorporation on the HZSM-5 catalyst. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 6, (3), p. 253-258.

84. Martin, A., Nowak, S., Lücke, B., Wieker, W. and Fahlke, B. (1990). Coupled conversion of methanol and C4-hydrocarbons (CMHC) on iron-containing ZSM-5 type zeolites. *Applied Catalysis*, 57, (1), p. 203-214.
85. Mao, R., Lévesque, P. and Sjiariel, B. (1986). Mn and Zn doped ZSM-5 zeolite catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64, (3), p. 514-516.
86. Prinz, D. and Riekert, L. (1988). Formation of ethene and propene from methanol on zeolite ZSM-5: I. Investigation of Rate and Selectivity in a Batch Reactor. *Applied Catalysis*, 37, p. 139-154.
87. Mei, C., Wen, P., Liu, Z., Liu, H., Wang, Y., Yang, W., Xie, Z., Hua, W. and Gao, Z. (2008). Selective production of propylene from methanol: Mesoporosity development in high silica HZSM-5. *Journal of Catalysis*, 258, (1), p. 243-249.
88. Hajimirzaee, S., Ainte, M., Soltani, B., Behbahani, R.M., Leeke, G.A. and Wood, J. (2015). Dehydration of methanol to light olefins upon zeolite/alumina catalysts: Effect of reaction conditions, catalyst support and zeolite modification. *Chemical Engineering Research and Design*, 93, p. 541-553.
89. Al-Jarallah, A., El-Nafaty, U. and Abdillahi, M. (1997). Effects of metal impregnation on the activity, selectivity and deactivation of a high silica MFI zeolite when converting methanol to light alkenes. *Applied Catalysis A: General*, 154, (1-2), p. 117-127.
90. Chen, N. and Reagan, W. (1979). Evidence of autocatalysis in methanol to hydrocarbon reactions over zeolite catalysts. *Journal of Catalysis*, 59, (1), p. 123-129.
91. Chang, C., Lang, W. and Smith, R. (1979). The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts: II. Pressure effects. *Journal of Catalysis*, 56, (2), p. 169-173.
92. Gubisch, D. and Bandermann, F. (1989). Conversion of methanol to light olefins over zeolite H-T. *Chemical Engineering & Technology*, 12, (1), p. 155-161.
93. Schulz, J. and Bandermann, F. (1994). Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5. *Chemical Engineering & Technology*, 17, (3), p. 179-186.
94. Espinoza, R. (1986). Catalytic conversion of methanol to hydrocarbons: Autocatalysis reconsidered. *Applied Catalysis*, 26, p. 203-209.
95. Stiles, A. and Koch, T., (1995). *Catalyst Manufacture*. Dekker, New York.
96. Michels, N., Mitchell, S. and Pérez-Ramírez, J. (2014). Effects of Binders on the Performance of Shaped Hierarchical MFI Zeolites in Methanol-to-Hydrocarbons. *ACS Catalysis*, 4, (8), p. 2409-2417.
97. Hargreaves, J.S.J. and Munnoch, A.L. (2013). A survey of the influence of binders in zeolite catalysis. *Catalysis Science & Technology*, 3, (5), p. 1165-1171.
98. Mitchell, S., Michels, N. and Perez-Ramirez, J. (2013). From powder to technical body: the undervalued science of catalyst scale up. *Chemical Society Reviews*, 42, (14), p. 6094-6112.
99. Guisnet, M. and Ribeiro, F., (2011). *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts*, Distributed by World Scientific, London ed. Singapore: Imperial College Press.
100. Guisnet, M. and Magnoux, P. (2001). Organic chemistry of coke formation. *Applied Catalysis A: General*, 212, (1-2), p. 83-96.
101. Guisnet, M., Costa, L. and Ribeiro, F. (2009). Prevention of zeolite deactivation by coking. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 305, (1-2), p. 69-83.
102. Derouane, E., (1991). *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity*. Boston: Kluwer Academic, Dordrecht.

103. Guisnet, M. and Magnoux, P. (1989). Coking and deactivation of zeolites: Influence of the Pore Structure. *Applied Catalysis*, 54, (1), p. 1-27.

3. Méthodologie

Ce chapitre est séparé de trois parties. La première concerne l'extrusion des zéolithes, la seconde les techniques de caractérisation utilisées sur les zéolithes sous forme de poudre et extrudées et la troisième le montage expérimental ayant servi aux tests catalytiques au cours de ce travail.

3.1. Mise en forme des catalyseurs

3.1.1. Procédé d'extrusion : généralité

L'extrusion est la méthode de préparation la plus appropriée et la plus couramment appliquée pour la production de catalyseurs et de supports catalytiques au niveau industriel [1]. Généralement, l'extrusion de poudre comprend les étapes suivantes :

Généralement, l'extrusion de poudre comprend les étapes suivantes :

1. Le mélange et le malaxage des précurseurs solides avec un liquide, habituellement de l'eau, et un additif ou un plastifiant.
2. Le dégazage et l'extrusion pour la formation de chaînes qui seront ensuite coupées en longueur adéquate.
3. Le séchage des extrudés
4. La calcination

Étant donné que les catalyseurs en poudre ne présentent pas les propriétés de malléabilité et de plasticité requises pour l'extrusion, la formulation de la pâte doit contenir des liants pour en améliorer le comportement rhéologique.

La plasticité et la viscosité des catalyseurs sont généralement obtenues à l'aide d'un polymère non ionique dérivé de la cellulose par exemple la hydroxyéthylcellulose (HEC). Ce dernier est utilisé comme liant temporaire. Ce polymère permet de travailler à différentes températures, avec divers solvants et sur une variété de pH. Dans le cas des catalyseurs hydrophobes, il est nécessaire d'utiliser un autre polymère soit l'alcool polyvinylique (APV) qui contient des

groupes hydroxylés disponibles qui interagissent avec l'eau permettant d'augmenter la solubilité des catalyseurs.

La silice colloïdale et/ou la bentonite sont généralement utilisées comme liants permanents pour augmenter la résistance mécanique de l'extrudé. Leurs structures amorphes sont idéales pour ne pas modifier la structure cristalline des zéolithes ou celle des matériaux mésoporeux.

Dans ce projet, les catalyseurs utilisés ont été extrudés en forme de cylindres afin de réduire les problèmes de diffusion interne et les chutes de pression dans le réacteur à lit fixe.

3.1.2. Procédure expérimentale : ZSM-5

La zéolithe ZSM-5 (achetée chez *Zeolyst international*) avec trois différents rapports Si/Al ont été utilisés (60, 160 et 560). Les catalyseurs ont été préparés par le procédé d'extrusion. Le schéma détaillé du procédé d'extrusion est présenté dans la Figure 3.1.

Initialement, la zéolithe et la silice colloïdale (achetée chez *Sigma aldrich*) ont été mélangées pendant 10 minutes. En même temps, une solution de hydroxyéthylcellulose ("HEC", Fluka) de 8.5 % (m/m) a été préparée avec de l'eau déminéralisée à la température de la pièce pendant 10 minutes. Le rapport massique optimal entre la solution de hydroxyéthylcellulose et les solides a été maintenu à 0,6, en accord avec la méthode de Freiding *et al* [2].

Par la suite, les deux mélanges ont été combinés pour produire une pâte. Les matériaux ont été bien mélangés afin que cette dernière soit visqueuse et qu'elle ait des propriétés plastiques appropriées pour l'extrusion. La pâte obtenue a été extrudée en forme de cylindre ayant un diamètre de 3 à 4 millimètres (mm) et une longueur comprise entre 10 et 30 centimètres (cm). Les cylindres ont été coupés en morceaux de 3 à 5 mm de longueur. Ensuite, ils ont été séchés pendant 24 h à la température de la pièce. Ces pellets ont été calcinés à 550 °C pendant 3 h (avec une rampe de chauffage de 2 °C/min) sous air (100 ml/g_{pellets}). Par la suite, les pellets ont été exposés à un processus de réticulation avec une solution aqueuse de nitrate d'ammoniac (2M / 10 g de catalyseur) à 55 °C pendant 4 heures. Après cela, la solution qui contient les pellets a été filtrée afin d'en récupérer les extrudés qui ont été séchés pendant 4 h à 120 °C et à nouveau calcinés. Les extrudés obtenus sont composés à 75 % (m/m) de zéolithe et 25 % (m/m) de silice. La teneur en zéolithe a été confirmée par l'analyse DRX (Section 3.2.2).

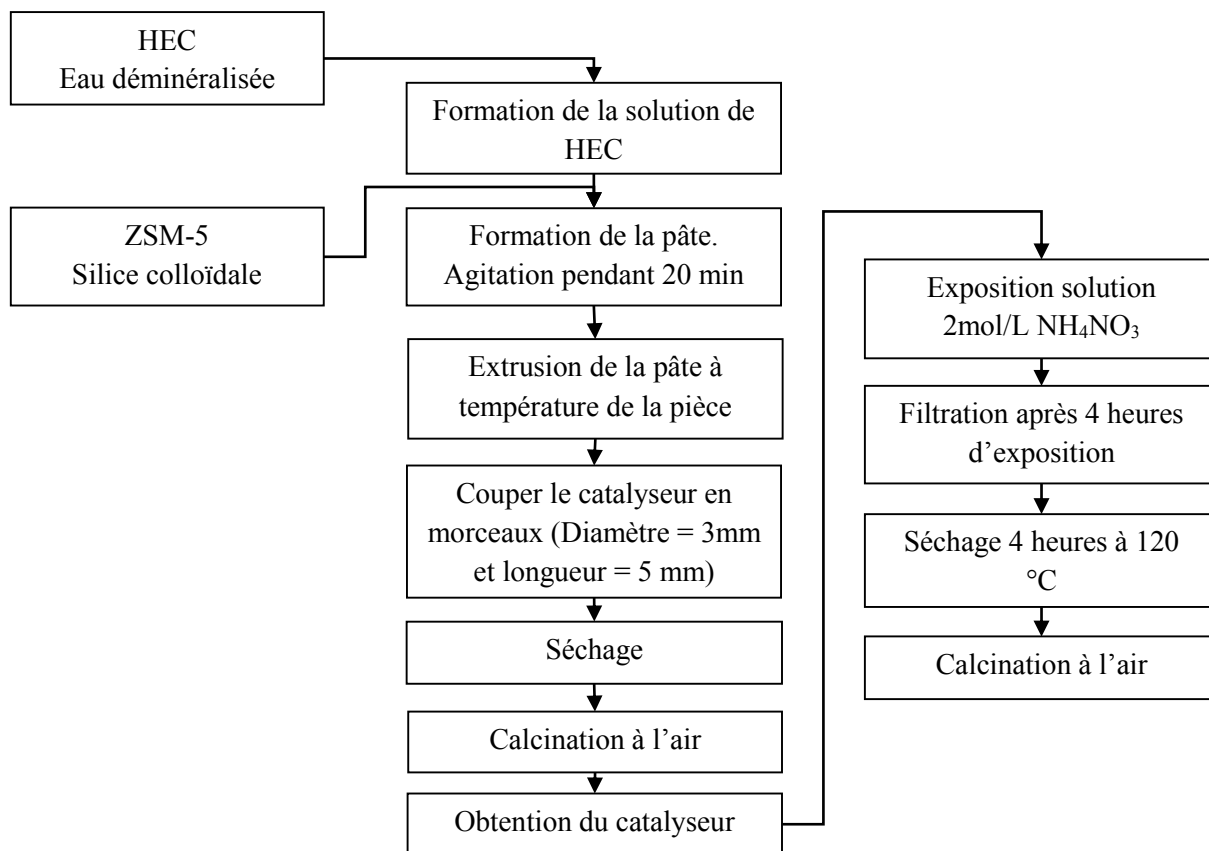


Figure 3.1 Schéma détaillé du procédé d'extrusion de la ZSM-5

3.1.3. Procédure expérimentale : MCM-41

L'extrusion de la MCM-41 et de l'Al-MCM-41 a été réalisée selon la méthode décrite ci-dessous. Une solution aqueuse d'alcool polyvinyle (APV) de 5 % (5 g d'APV dans 100 g de solution) a été préparée avec de l'eau déminéralisée en l'agitant à 300 tpm pendant 10 minutes à 55 °C [3]. Les matériaux solides (la MCM-41 ou la Al-MCM-41, l'HEC et la bentonite) ont été mélangés pendant 10 minutes à température ambiante. La relation liquide/solide est 20 ml de solution d'APV pour 5 g de solide. La solution d'APV a été combinée avec le mélange de solides. L'étape d'extrusion a été la même que la mise en forme de la ZSM-5. Le séchage des pellets a été effectué pendant 48 h à 40 °C. Les étapes de filtration, de calcination, de réticulation et le deuxième séchage sont présentés dans la section 3.1.2. Les extrudés obtenus ont été composés de 76 % (m/m) de matériel mésoporeux et de 24 % (m/m) de bentonite.

3.2. Caractérisation des catalyseurs

Les propriétés physicochimiques des matériaux en poudre et extrudés (mise en forme) ont été déterminées à l'aide des techniques présentées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Techniques de caractérisation utilisées pour analyser les catalyseurs

Techniques	Caractérisation
Adsorption de l'azote	Volume poreux
DRX	Phase cristalline, cristallinité
SEM	Taille des cristallites
TPD	Acidité totale

3.2.1. L'adsorption de l'azote

L'adsorption d'azote à -196 °C a été utilisée dans le but de déterminer les caractéristiques du système poreux des catalyseurs « frais » sous forme de poudre et extrudés ainsi que pour les catalyseurs après réaction dit « cokés ». L'équipement utilisé est un Micromeritics ASAP 2020 de l'Université de Sherbrooke.

3.2.1.1. Procédure expérimentale

La rampe de température utilisée par le dégazage des catalyseurs « frais » et « coké » sont représentées à la Figure 3.2.

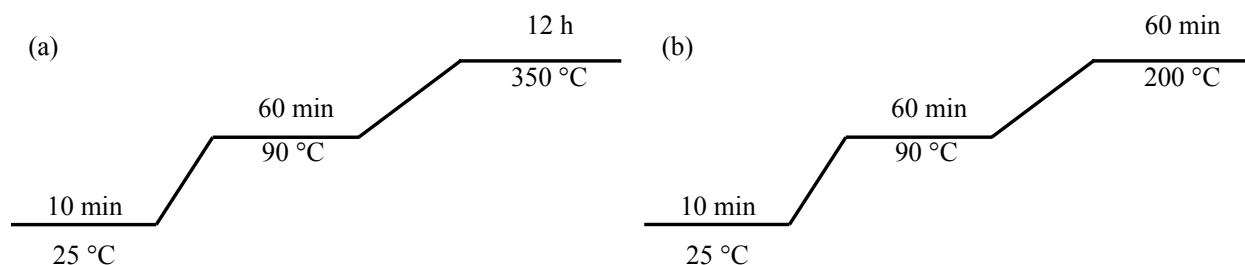


Figure 3.2 La rampe de température : (a) catalyseur « frais » (b) catalyseur « coké »

L'échantillon frais a été dégazé à 90 °C pendant 1 heure pour en retirer la vapeur d'eau. Par la suite, il a été chauffé à 350 °C pour en éliminer complètement toutes les impuretés. L'échantillon coké a été chauffé à 200 °C pour en retirer totalement d'eau.

3.2.1.2. Exploitation des résultats

Les catalyseurs hétérogènes sont des solides poreux qui contiennent des cavités, des canaux et des interstices avec des tailles différentes. L'IUPAC reconnaît trois types de pores en fonction de leur taille. Les micropores (<2nm), les mésopores (> 2 nm à <50 nm) et les macropores (>50nm) [4].

La méthode t-plot est utilisée pour estimer le volume de micropores. Cette méthode consiste à tracer le volume de l'azote adsorbé (V_p) en fonction de t « *statistical thickness* » d'une monocouche d'adsorbant. La valeur « t » est donnée par l'équation de Harkins-Jura (Éq. 3.1), en fonction de la pression relative P/P_0 [4, 5].

$$t = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{1/2} \quad 3.1$$

Le volume adsorbé (V_p) est donc calculé en considérant que la densité de l'adsorbant est proche de la densité du liquide à la température de mesure.

Le volume de micropores a été déterminé par la méthode de Dubinin-Radushkevich [6]. Cette méthode consiste à tracer le logarithme du volume de l'azote adsorbé (V_p) en fonction du deuxième logarithme de la pression relative P/P_0 . Le volume a été obtenu pour la partie linéaire de la courbe comprise entre 2 et 6 (Figure 3.3).

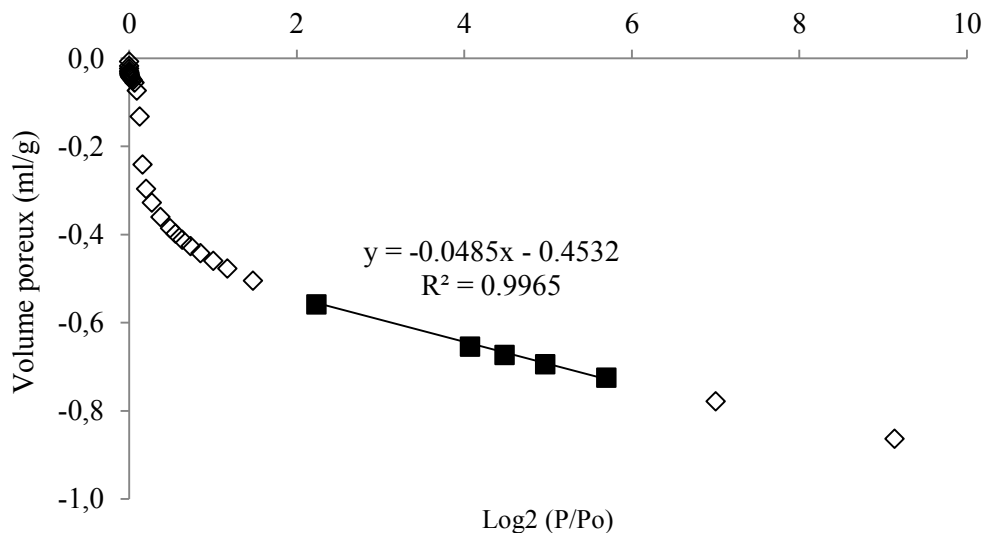


Figure 3.3 Exemple de détermination du volume de micropores sur la MCM-41 en poudre

Le volume total (V_{total}) de pore a été déterminé à partir de la quantité d'azote adsorbée (V_p) à une pression relative de 0.97.

Le volume de mésopores a été calculé à partir de la différence entre le volume total de pores et le volume de micropores (Éq.3.2).

$$V_{\text{totale}} = V_{\text{micropores}} + V_{\text{mesopores}} \quad 3.2$$

3.2.2. Diffraction de rayon X (DRX)

La DRX a été utilisée afin de vérifier s'il y a eu des changements dans la structure cristalline des matériaux. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un équipement *Panalytical X'pert Pro MPD* avec une radiation $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 Å) opérée à 40 kV et 50 mA disponible à l'Université de Sherbrooke. Les catalyseurs ZSM-5 ont été analysés de 5 à 60° et les matériaux MCM-41 de 1.5 à 60°.

Les diffractogrammes obtenus ont également permis de calculer la cristallinité relative des échantillons extrudés ZSM-5 (Figure 3.4). Cette dernière a été déterminée à partir de l'aire des pics entre $2\theta = 22\text{--}25^\circ$ par rapport aux catalyseurs en poudre [7] (Éq. 3.3) et, pour les

échantillons extrudés MCM-41 et Al-MCM-41, elle a été déterminée à partir de l'aire du premier pique par rapport aux catalyseurs en poudre.

$$(\%) \text{ Crystallinité} = \frac{\text{Aire des piques entre } 2\theta = 22 - 25^\circ \text{ de l'extrudé}}{\text{Aire des piques entre } 2\theta = 22 - 25^\circ \text{ de la poudre}} * 100 \quad 3.3$$

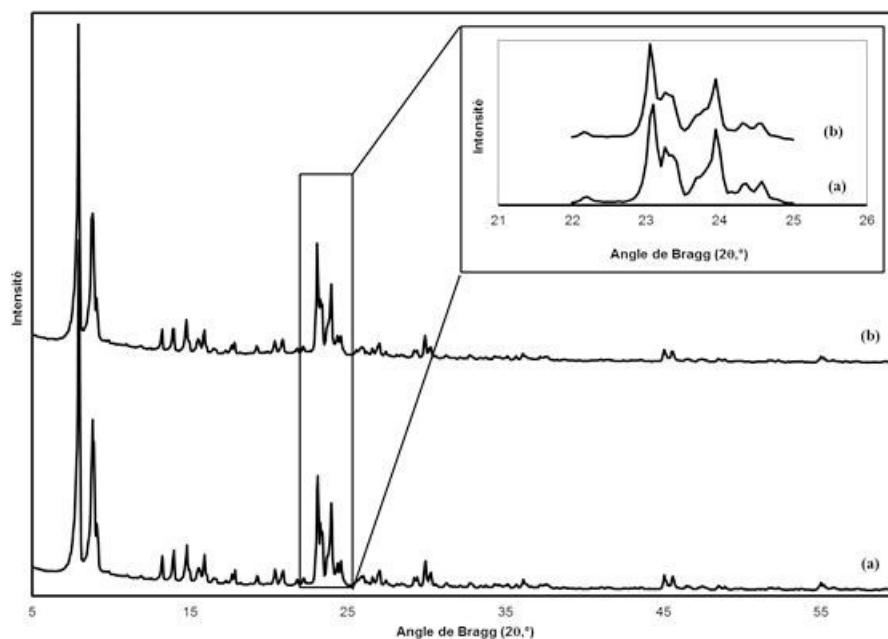


Figure 3.4 DRX de la ZSM-5 (a) de poudre et (b) extrudé

3.2.3. Microscopie électronique de balayage (MEB)

La morphologie de la surface et la taille des cristallites des échantillons ont été déterminées par MEB, plus spécifiquement sur un microscope Hitachi S4700 opéré à 5 kV et 12 mm de distance, le tout disponible dans le laboratoire du CCM à l'Université de Sherbrooke. Le logiciel *Image* a été utilisé pour déterminer la taille moyenne de cristallites.

3.2.4. Température Programmée de Désorption (TPD): mesure de l'acidité

3.2.4.1. TPD d'ammoniac sur les catalyseurs ZSM-5

La quantification de l'acidité totale des catalyseurs a été évaluée en utilisant la TPD d'ammoniac selon le procédé ci-après. Initialement, environ 0,15 g d'échantillon ont été

utilisés et déposés au milieu d'un réacteur tubulaire. Avant la prise des mesures, l'échantillon a été dégazé à 90 °C pendant 1 heure sous hélium (60 ml/min) pour en retirer la vapeur d'eau. Par la suite, il a été chauffé à 330 °C (rampe de chauffage de 10 °C/min) sous hélium pour en éliminer complètement toutes les impuretés. Cette température a été maintenue pendant 2 heures. Finalement, l'échantillon a été refroidi à température de la pièce. Il a été ensuite saturé avec 5 % d'ammoniac sous hélium à 25 °C pendant 30 minutes après quoi la température a été augmentée à 100 °C sous un débit d'hélium afin d'éliminer tout l'ammoniac absorbé après l'étape finale de traitement. Les profils de TPD d'ammoniac ont été obtenus par l'augmentation de la température de l'échantillon de 100 °C à 500 °C sous un débit d'hélium de 20 ml/min avec une rampe de chauffage de 10 °C/min. Le signal du TPD a été surveillé par un détecteur de conductivité thermique (*TCD Sigle en anglais*).

3.2.4.2. TPD de pyridine sur les matériaux MCM-41

La quantification de l'acidité totale des matériaux MCM-41 a été évaluée en utilisant la TPD de pyridine selon le procédé ci-après. Initialement, environ 0,15 g d'échantillon ont été utilisés et déposés au milieu d'un réacteur tubulaire. Avant la prise des mesures, l'échantillon a été dégazé à 90 °C pendant 1 heure sous hélium (60 ml/min) pour en retirer la vapeur d'eau. L'échantillon a par la suite été chauffé à 330 °C (rampe de chauffage de 10 °C/min) sous hélium pour en éliminer complètement les impuretés. Cette température a été maintenue pendant 2 heures, après quoi l'échantillon a été refroidi à température de la pièce. Postérieurement, il a été saturé avec 5 % de pyridine sous hélium à température de la pièce pendant 30 minutes après quoi celle-ci a été augmentée à 150 °C sous un débit d'hélium pour éliminer tout la pyridine absorbée après l'étape finale de traitement. Les profils de TPD de pyridine ont été obtenus en augmentant la température de l'échantillon de 100 °C à 500 °C sous un débit d'hélium (20 ml/min) avec une rampe de chauffage de 10 °C/min. Le signal du TPD a été surveillé par un TCD.

3.2.5. Quantification du coke

Une fois les tests catalytiques ont été effectués, la caractérisation des matériaux a été réalisée pour déterminer l'influence du coke sur les propriétés physicochimiques des matériaux en poudre et extrudés.

La quantité de coke dans les matériaux après de la réaction a été déterminée par une combustion dans un four à moufle. Les échantillons ont été chauffés à 100 °C (rampe de chauffage de 10 °C/min) sous air, pendant 4 heures pour en éliminer l'eau adsorbée sur le catalyseur après quoi la température a été augmentée à 550 °C (rampe de chauffage de 2 °C/min) sous air. La température par la suite a été diminuée à 100 °C. La quantité de coke a été déterminée selon la formule (Éq. 3.4) [8]:

$$\text{Coke content (wt. \%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad 3.4$$

3.2.6. Constante de désactivation

La constante de désactivation du catalyseur (k_d) a été calculée en considérant une réaction de premier ordre. Cette méthode consiste à tracer le $\ln \left[\frac{X_{DME}}{(100 - X_{DME})} \right]$ en fonction du temps de réaction. La constante de désactivation a été obtenue à partir de la pente de la fonction linéaire de la courbe comprise entre 30 et 300 minutes de réaction (Figure 3.5).

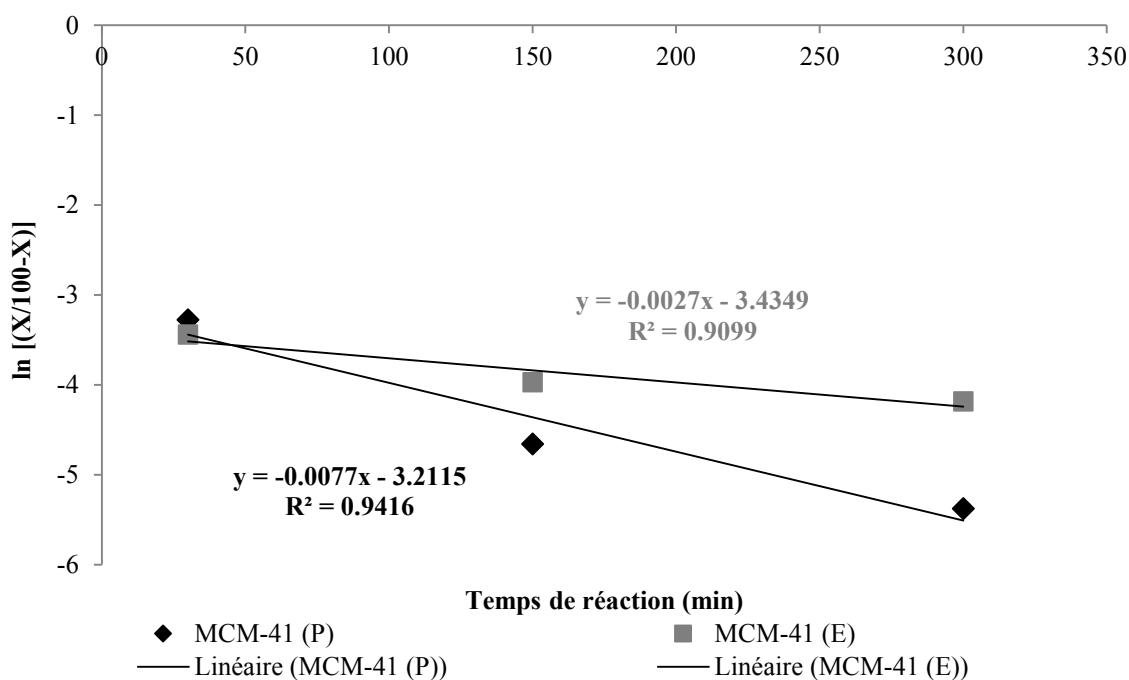


Figure 3.5 Exemple de détermination de la constante de désactivation sur la MCM-41 en poudre et extrudé

3.3. Test catalytique

Figure 3.6 montre le système de réaction utilisé. Ce dernier comprend 3 sections :

- La première section est tout ce qui est lié à la préparation du mélange réactionnel (méthanol-DME-H₂O). Il est important de noter que la composition du mélange réactionnel est similaire au procédé *MTP* Lurgi [9]. Le méthanol utilisé dans cette étude a été fourni par Enerkem Inc (qualité IMPCA) et le DME a été fourni par Air Liquide (99,99% de pureté). L'eau utilisée a été de l'eau distillée au laboratoire. Le gaz réactif (DME) a été contrôlé par un débitmètre et les liquides (méthanol et eau) ont été pompés dans le système en utilisant une pompe HPLC. Les liquides ont été chauffés à 200 °C avec de cordons chauffants. Et une fois vaporisés, ils ont traversé un mélangeur statique pour améliorer le mélange. Postérieurement, le mélange de gaz a été introduit par la partie supérieure du réacteur.
- La seconde section est la zone de réaction. Les réactions ont été effectuées dans un réacteur continu à lit fixe d'acier inoxydable (diamètre interne = 2,03 cm; longueur=100 cm). À la sortie du réacteur, les gaz ont été refroidis à 30 °C dans un condenseur permettant la séparation des gaz et des liquides formés.
- La troisième section est la partie analytique. Les produits gazeux ont été analysés et quantifiés en utilisant un GC en ligne (Agilent Technologies, modèle 7820A) avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) équipé d'une colonne (30 m x 0,25 mm x 1,4 µm, Agilent, DB-624). L'analyse quantitative de la conversion des réactifs et des produits principaux (de l'éthylène et du propylène) formés ont été effectués par l'utilisation des courbes d'étalonnage (voir Figure 3.7). Ces courbes ont été obtenues en déterminant le rapport entre l'amplitude d'un pic pour une quantité connue du réactif et du produit dans l'alimentation. La pureté de l'éthylène utilisé était de 99.99 % et celle du propylène était de 99.98 %. Ces derniers ont été fournis par Praxair et par Air Liquide, respectivement.

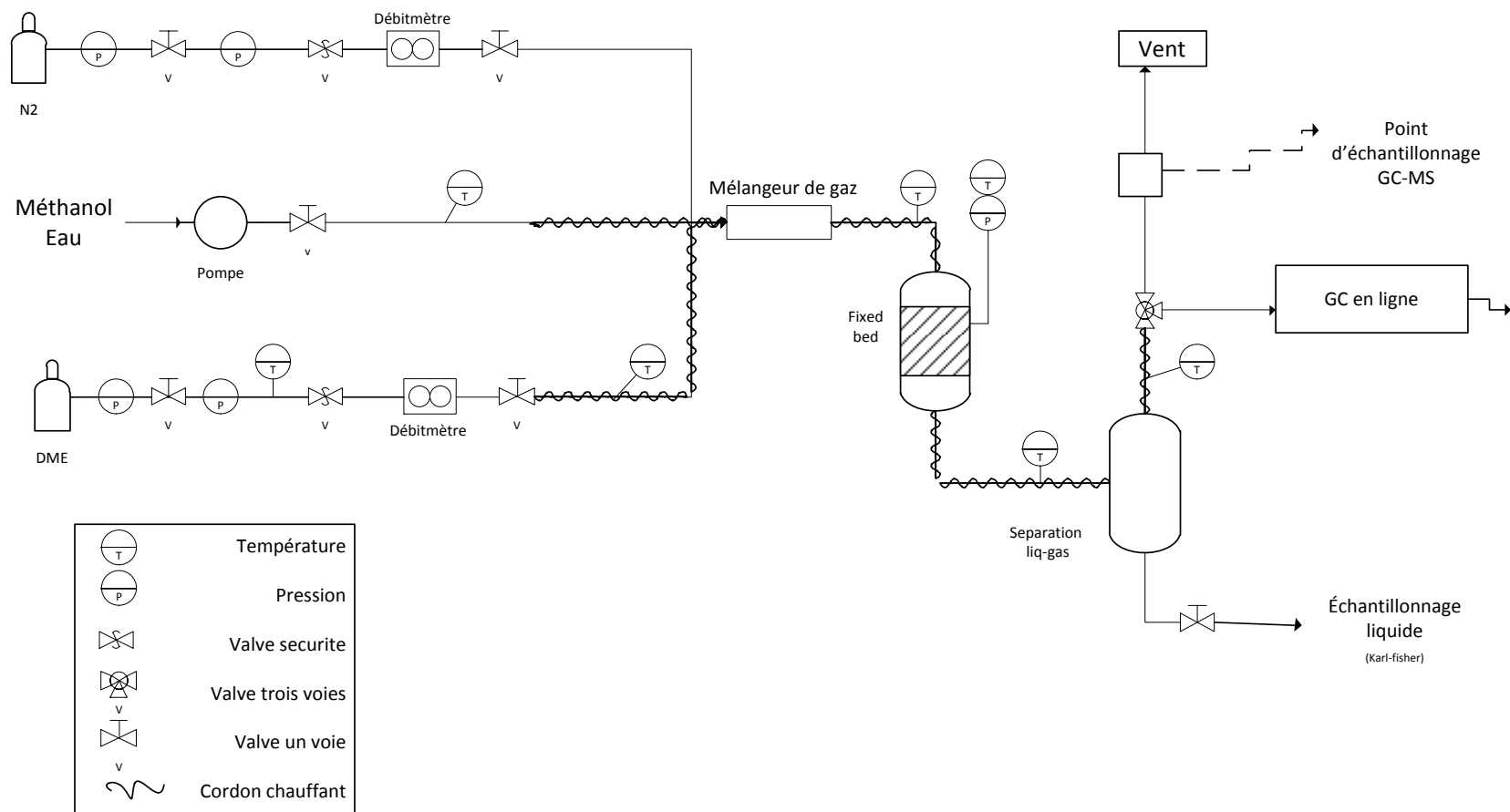


Figure 3.6 Le schéma du montage

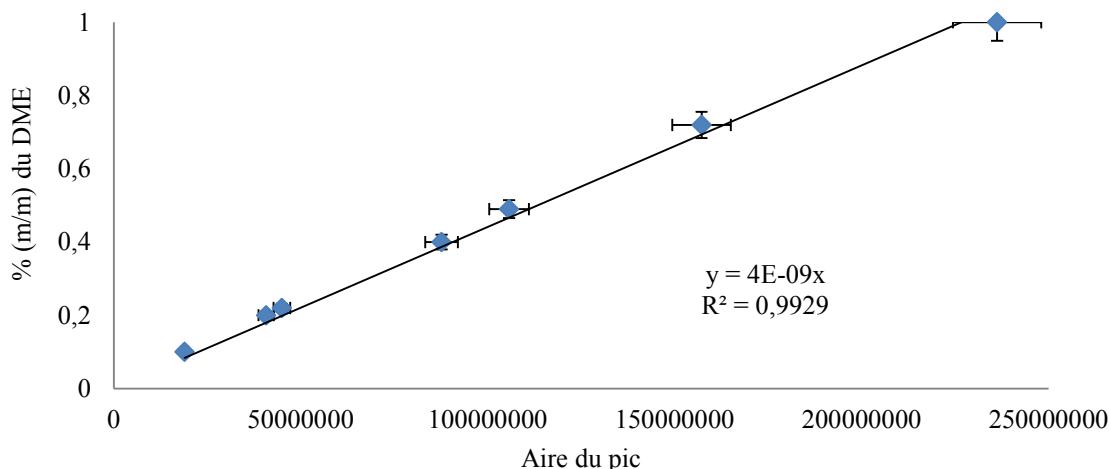


Figure 3.7 Courbe d'étalonnage linéaire du DME à partir de l'injection de 7 différentes concentrations

Le programme de température utilisé dans la méthode du GC est présenté au Tableau 3.2.

Tableau 3.2 La rampe de température utilisée dans la méthode d'injection du GC

Programme T (°C)	Rampe de chauffage (°C/min)	Temps de la rampe (min)	Temps du plateau (min)
40	-	-	10
60	20	1	5
180	30	4	5

La fraction liquide obtenue après la réaction présente deux phases (une aqueuse et une organique) qui ont été séparées en utilisant une ampoule à décanter. La phase organique a été analysée avec un GC-MS (Agilent, modèle 7890A) équipé d'une colonne capillaire (30 m x 0,25 mm x 1,4 μ m, Agilent, DB-624) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La quantité d'eau dans chacune des phases a été mesurée grâce au titrateur Karl Fisher.

Pour chaque test un catalyseur neuf a été utilisé. Avant de la réaction, tous les catalyseurs ont été prétraités *in situ* sous un flux d'azote (500 ml/min) à pression atmosphérique. La rampe de température utilisée au cours de l'activation des catalyseurs ZSM-5 et MCM-41 sont représentées à la Figure 3.8.

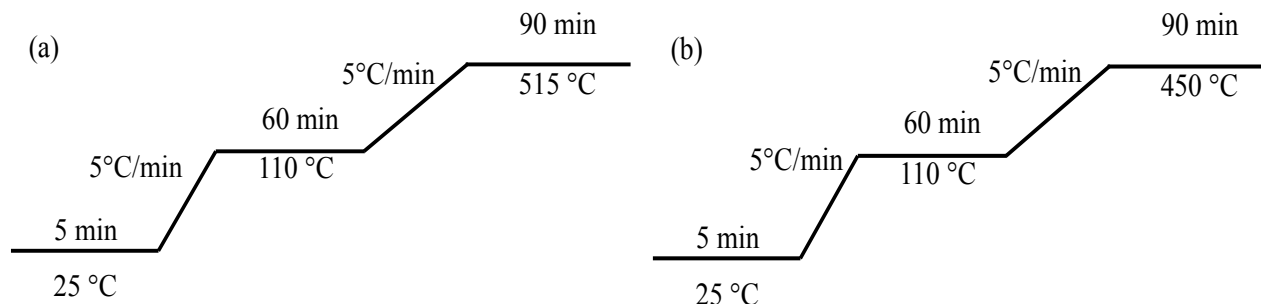


Figure 3.8 La rampe de température : (a) catalyseur ZSM-5 (b) catalyseur MCM-41

La dernière température d'activation des catalyseurs ZSM-5 et MCM-41 sont différents, car les températures de réactions utilisées pour évaluer ces catalyseurs ont été différentes.

3.4. Données expérimentales

La WHSV, la conversion du méthanol et du DME (% X_i), la sélectivité massique et molaire des produits, et le rendement (% y_i) ont été calculés en utilisant les équations 3.5 à 3.9 respectivement.

$$WHSV = \frac{\text{Débit d'alimentation en poids } (\frac{g}{h})}{\text{Masse de catalyseur } (g)} \quad 3.5$$

La conversion % X_i représente le rapport d'un réactif i entre la quantité de moles qui réagit et la quantité de moles initiales introduites dans le système [10, 11].

$$\% X_i = \frac{\text{Débit molaire initial} - \text{Débit molaire sortie}}{\text{Débit molaire initial}} \times 100 \% \quad 3.6$$

La sélectivité indique comme la formation d'un produit est favorisée par rapport à un autre lorsque plusieurs réactions se produisent [10]. Mathématiquement, les sélectivités massiques et molaires s'expriment selon les formules 3.7 et 3.8, respectivement :

$$\% S_{i(m/m)} = \frac{\text{aire}(i) * \text{fr}(i) * 100}{\sum \text{aire}(i) * \text{fr}(i) + \text{aire}(j) * \text{fr}(j) + \text{aire}(k) * \text{fr}(k) + \dots} \quad 3.7$$

Où aire (i), aire (j), aire (k) sont les aires des pics correspondant aux constituant i, j, k , etc et $fr(i)$, $fr(j)$, $fr(k)$ sont les facteurs de réponse massique pour les constituants i, j, k . Ces facteurs de réponses sont généralement 1.

$$\% S \text{ (molaire) du produit } i = \frac{\left(\frac{\text{Sélectivité du produit } i \text{ (\% massique)}}{\text{Nombre de carbone du produit } i} \right)}{\% \text{ Sélectivité molaire totale}} * 100 \% \quad 3.8$$

Le rendement est une mesure de l'efficacité de formation d'un produit i à partir d'un réactif. Le rendement fractionnaire ($\% y_i$) est défini comme le rapport entre le rendement réel et le rendement théorique [10, 11].

$$\% y_i = \frac{\text{Rendement du produit } i \text{ à la sortie du réacteur}}{\text{Rendement théorique du produit } i} \times 100 \% \quad 3.9$$

3.5. Plan d'expériences-DoE

Le logiciel Minitab permet la préparation des données jusqu'à leur analyse en utilisant différents modèles statistiques et représentations graphiques utiles pour la prise de décisions [12]. Dans ce projet, le logiciel Minitab a été utilisé afin de réaliser le plan d'expériences classique (DoE) et optimal.

Le plan d'expériences (DoE) est utilisé pour élaborer une stratégie d'expérimentation qui maximise l'exploitation de résultats en utilisant un minimum de ressources. La méthodologie DoE garantit que tous les facteurs et leurs interactions sont systématiquement étudiés [13]. En plus, le plan d'expériences permet la présentation des résultats par rapport à la moyenne. L'objectif du plan d'expériences est d'établir une relation de cause à effet entre un certain nombre de variables indépendantes et une ou plusieurs variables dépendantes d'intérêts. La variable dépendante est appelée la réponse, et la variable indépendante est appelée facteur. Les expériences sont exécutées à des valeurs de facteurs différents, appelés niveaux [14].

Le plan optimal a été utilisé afin de réduire le nombre d'essais par rapport à un plan d'expérience classique [12].

3.6. Liste de références

1. Regalbuto, J., (2007). *Catalyst preparation: science and engineering*, ed. CRC Press and Taylor & Francis.
2. Freiding, J., Patcas, F. and Kraushaar-Czarnetzki, B. (2007). Extrusion of zeolites: Properties of catalysts with a novel aluminium phosphate sintermatrix. *Applied Catalysis A: General*, 328, (2), p. 210-218.
3. Sharma, P., Seong, J., Jung, Y., Choi, S., Park, S., Yoon, Y. and Baek, I. (2012). Amine modified and pelletized mesoporous materials: Synthesis, textural-mechanical characterization and application in adsorptive separation of carbondioxide. *Powder Technology*, 219, p. 86-98.
4. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. and Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41, p. 207-219.
5. ASTM, (2012). *Standard Practice for Calculation of Pore Size Distributions of Catalysts and Catalyst Carriers from Nitrogen Desorption Isotherms D4641-12*.
6. Remy, M. and Poncelet, G. (1995). A New Approach to the Determination of the External Surface and Micropore Volume of Zeolites from the Nitrogen Adsorption Isotherm at 77 K. *Journal of Physical Chemistry*, 99, p. 773-779.
7. International, A., (2011). *ASTM 5758-01. Standard Test Method for Determination of Relative Crystallinity of Zeolite ZSM-5 by X-Ray Diffraction*, in *West Conshohocken, PA. United States*. p. 1-4.
8. Coelho, A., Caeiro, G., Lemos, M., Lemos, F. and Ramôa, F. (2013). 1-Butene oligomerization over ZSM-5 zeolite: Part 1 – Effect of reaction conditions. *Fuel*, 111, p. 449-460.
9. Wan, V., (2007). *Methanol to olefins*. SRI Consulting: Menlo Park, California.
10. Fogler, S., (2008). *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Mexico : Prentice Hall, 4th ed. Spanish version.
11. Reklaitis, G., (1986). *Introduction to Material and Energy balances*, Mexico : John Wiley & Sons, Inc., 1st ed. Spanish version.
12. Minitab, (2016). *Assistance de Minitab 17*. Available from: <http://support.minitab.com/fr-fr/minitab/17/> (cited 2016).
13. Ilzarbe, L., Álvarez, M., Viles, E. and Tanco, M. (2008). Practical applications of design of experiments in the field of engineering: A bibliographical review. *Quality and Reliability Engineering International*, 24, (4), p. 417-428.
14. Montgomery, D. and Rushing, H., (2013). *Design and analysis of experiments*: Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Inc., 8th ed.

4. Identification of the optimal conditions for production olefins of using the design of experimental approach

Auteurs et affiliation :

- **Jennifer Gil-Coba** : Département de génie chimique et de génie biotechnologique, Faculté de Génie, Université de Sherbrooke. La Chaire de Recherche Industrielle sur l'Éthanol Cellulosique et les biocommodités (CRIEC-B).
- **Jean-Michel Lavoie** : Département de génie chimique et de génie biotechnologique, Faculté de Génie, Université de Sherbrooke. La Chaire de Recherche Industrielle sur l'Éthanol Cellulosique et les biocommodités (CRIEC-B).
- **Stéphane C. Marie-Rose** : Enerkem Inc., Sherbrooke, Québec, Canada

Date de soumission : 10 mai 2016

Revue : Chemical engineering communications

Titre en français : Identification des conditions optimales d'opération pour la production des oléfines en utilisant une approche « desing of experiments (DOE) ».

Résumé

Le Plan d'Expériences (DoE) a été utilisé afin de déterminer l'effet des conditions d'opération (la température et Weight Hourly Space Velocity (WHSV)) et de la composition d'alimentation (du méthanol, du diméthyléther (DME) et de l'eau) pour la synthèse d'oléfines légères à l'aide d'une zéolithe ZSM-5 (avec en rapport Si/Al = 560) comme catalyseur. La conversion du mélange méthanol-DME-eau a été étudiée dans un réacteur à lit fixe dans une gamme de température de 400 à 515 °C et une gamme de WHSV de 15 à 50h⁻¹. Le catalyseur a présenté une conversion et une sélectivité élevée envers les oléfines légères. Les conditions d'opération ont influencé de manière significative la distribution des produits par exemple quand la réaction a été effectuée à faible température, la quantité des paraffines et des aromatiques a augmenté tandis que pour les naphènes a diminué. Un comportement complètement inverse a été observé à faible WHSV. Toutefois, indépendamment des conditions d'opération, la réaction est encore sélective en oléfines. Les résultats obtenus dans cette étude montrent que les températures élevées et une faible WHSV avait un effet plus important sur la sélectivité en oléfines. Les conditions optimales d'opération trouvées dans cette étude (T = 515 °C, WHSV = 15 h⁻¹, 5% en poids du méthanol, 35 % en poids du DME et 60 % en poids de l'eau) ont conduit à sélectivité des oléfines légères de 87,9 %.

Identification of the optimal conditions for production olefins of using a design of experiment approach

Jennifer Gil-Coba¹, Jean-Michel Lavoie¹, Stéphane C. Marie-Rose^{2*}

¹*CRIEC-B, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, J1K 2R1 (Canada)*

²*Enerkem Inc., Sherbrooke, Québec, J1L 1P8 (Canada)*

Abstract

The Design of Experiments method (DoE) was used in order to determine the effects of operating conditions (temperature and Weight Hourly Space Velocity [WHSV]) and feed composition (methanol, dimethyl ether [DME], and water) on the synthesis of light olefins using a zeolite HZSM-5 (Si/Al=560 ratio) catalyst. Conversion of methanol-DME-water mixture was studied in a fixed-bed reactor with a temperature range of 400-515 °C and a WHSV range of 15-50 h⁻¹. The catalyst exhibited high conversion and selectivity towards light olefins. Operating conditions significantly influenced products distribution. For example, when the reaction was carried out at low temperature, the paraffins and aromatics content increased and the naphthenes content decreased, while a completely opposite tendency was observed at low WHSV. However, independently of the operating conditions, the reaction was still selective to olefins. Results obtained in this study show that high temperature and low WHSV had a greater effect on the selectivity to olefins. Low methanol concentration and high water concentration in the feed also increased selectivity to olefins. The optimal operating conditions found in this study (T=515 °C, WHSV=15 h⁻¹, 5 wt % of methanol, 35 wt % of DME and 60 wt % of H₂O) have led to light olefins selectivity of 87.9 %.

Keywords: Minitab, ZSM-5, MTO, DTO, olefins

4.1. Introduction

Light olefins are mainly derived from the petroleum industries [1]. The demand, supply, and pricing of olefins depend on refinery production and operating costs. Olefins are conventionally produced by thermal cracking and fluid catalytic cracking [2, 3]. While the former presents various disadvantages, such as high energy consumption, low selectivity to olefins, and limitation for feedstock [4], there is actually a renewed interest towards developing new methods to produce these olefins from renewable sources. To this purpose, methanol is a common building block that can be produced from a variety of feedstock such as coal [5, 6], natural gas [7], and biomass [8, 9]. The catalytic conversion of methanol to light olefins has previously been studied over different types of zeolite: ZSM-5 [10-12], MOR [13], and Aluminophosphate SAPO-34 [14] in different operating conditions.

ZSM-5 (MFI topology) zeolite is the most used at the industrial level because it has thermal stability and high hydrothermal tolerance. It also boasts unique selectivity properties involving a three-dimensional porous structure and two-group interconnected channels (ellipsoidal [5.3 x 5.6 Å] and sinusoidal [5.1 x 5.5 Å]) [15-18]. Another important factor of the HZSM-5 is the acidity related to the selectivity of propylene [17]. It was determined that the HZSM-5 with a higher Si/Al ratio is more appropriate to achieve good selectivity of propylene [17].

In general, zeolites are synthesized as powders [19]. In industrial processes, the use of catalysts in powder form can generate operational problems such as internal diffusional problems and pressure drop in fixed bed reactors [20]. Therefore, instead of using the ZSM-5 in its powder form, this was extruded. The extrusion process is one of the most appropriate and used techniques for the manufacture of cylindrical fixed-bed catalysts.

In Methanol To Olefins (MTO) reactions, methanol is first converted *in situ* to dimethyl ether (DME) and water via a dehydration reaction, which is submitted to equilibrium and therefore, methanol is not fully converted. Based on many studies, the maximum methanol that can be converted varies from 80 to 90% with higher selectivity toward DME [21-23]. The equilibrium mixture (MeOH, DME, and water) formed is then converted into light olefins. An alternative to the MTO reaction is the DTO (Dimethyl ether To Olefins) reaction. In a recent paper, Al-Dughaiter and De Lasa [24] stressed the many advantages of using DME instead of

methanol for the synthesis of light olefins. These advantages allow the synthesis to be economical, if the DME is produced directly from syngas (lower equipment cost). It allows a chemically advantageous process since the reduction of thermodynamic constraints lowers H₂/CO molar ratio to close to 1 for the direct synthesis of DME, contrary to methanol synthesis, which usually operates at a ratio of above 2.

MTO reactions were source of significant attention in the past year, especially to elucidate the formation mechanism and the origin of the first carbon bond, whether or not the reaction was carried with methanol or dimethyl ether. Stocker [25] mentioned in his review that more than twenty mechanisms have been proposed to explain the origin of the first carbon bond formation. According to the author, these mechanisms can be classified in four categories: (i) carbene, (ii) carbocation, (iii) free radicals, and (iv) mechanisms involving oxonium ylide intermediates. There is, however, no consensus on the previously mentioned mechanisms. Recently, with the general acceptance of the hydrocarbon pool mechanism, investigations on the formation of the first carbon bond mechanism became less important. According to the hydrocarbon pool mechanism, the active centre is an organic species adsorbed on the pores or cages of the microporous solid. The exact nature of the active species seems to vary with the types of catalyst and reaction conditions. Polymethylbenzenes [26-32] and cyclopentenyl [33, 34] species have so far been identified as active hydrocarbon pool centres.

Most studies published on MTO or DTO are more often oriented towards mechanistic considerations, catalyst formulation or coke characterisation at laboratory scale. However, applications to industrial processes for such technologies have been scarcely reported, and just a few works reported that feed composition in the Methanol To Propylene (MTP) process could contain methanol, water, and DME [35]. More specifically, olefins production at industrial level depends on different operating conditions principally temperature, WHSV and the composition of the feed. This fact implies that many catalytic tests must be carried out. Using a Design of experiments (DOE) methodology is possible to determine and evaluate the relationship of different factors and their interactions, and in this way maximise the exploitation of results using a minimum of resources. In addition, the DOE approach allows the presentation of results reporting those based on the means, useful to take informed decisions [36, 37]. In this work, Design of Experiments (DoE) is used to show the impact of

feed composition and operating conditions for olefins synthesis over H-ZSM -5 with Si/Al ratio=560. Such an approach was recently used by Fegade et al [38], although for other applications (propylene aromatization reaction).

4.2. Experimental section

4.2.1. Catalyst preparation

The powder zeolite H-ZSM-5 was supplied by Zeolyst with a Si/Al ratio of 560. The catalyst was prepared by extrusion process mixing 25 % wt colloidal silica Ludox HS-40 (permanent binder) and 75 % wt H-ZSM-5. The colloidal silica was used to increase mechanical strength of the mixture. Since the powder catalysts do not exhibit plasticity properties required for extrusion, an 8.5 % (w/w) solution of hydroxyethylcellulose (“HEC”, Fluka) in deionized water was used. The optimum mass ratio between the HEC solution and the solids was kept at 0.6 according with the [39] method. The complete process used in this study has been previously reported in literature [40, 41].

4.2.2. Catalyst Characterization

Before the reaction, the synthesized extruded catalyst is characterized by the following techniques. The pore volume of the powder and of the extruded catalysts were measured by nitrogen adsorption at -196 °C, using an ASAP model 2000 (micrometrics) gas adsorption system to determine the microporous volume using the Dubinnin-Radushkevich equation [42].

The total acidity and the acidic properties (Brønsted and Lewis acid sites) of the sample were evaluated using Fourier transform infrared (FTIR-Py) spectra of adsorbed pyridine (Py). Approximately 7 milligrams of the pelleted samples were used for each analysis. The tablet was pretreated at 380 °C for 24 hours under vacuum pressure and once the sample was cooled to room temperature, pyridine adsorption was then performed at room temperature for 30 minutes. Subsequently, the pyridine desorption was made at 150 °C for 60 min, and finally, FTIR analysis were realized. Concentration of the acid sites was determined as reported by Marie-Rose et al [43]. Characterization results are presented in Table 4.1.

Table 4.1. Physicochemical properties of HZSM-5 (Si/Al=560 ratio) zeolite extruded

	Si/Al ratio	Acidity ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)		Surface area ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Porosity ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	
		Brønsted	Lewis	BET	V_{micro}	V_{meso}
ZSM-5	560	32.16	15.98	329.5	0.125	0.137

4.2.3. Catalytic tests

All catalytic reactions were performed in a fixed bed stainless steel reactor (2.03 cm i.d, length = 100 cm). The reactor was placed in a tubular oven with independent temperature control. Zeolite samples were heat-treated *in situ* at a 5 °C/min heating rate, under N₂ flow (500 ml/min), at atmospheric pressure. When the zeolite samples reached 515 °C, they were maintained at that temperature for 5h.

All catalysts were tested at atmospheric pressure for a 5h reaction time. Liquid reagents (methanol and water) were pumped into the system using an HPLC pump. The flow of dimethyl ether (DME) was controlled using a mass flow meter, and the gas mixture was then fed through the top of the reactor, where the catalyst was placed.

After the reaction, the reactor outlet stream was cooled to 30 °C, after which the gas and liquid were separated. Gas products were analysed and quantified using an on-line GC (Agilent Technologies, model 7820A) with flame ionization detector (FID), equipped with an Agilent DB-624 column (30m x 0.25mm x 1.4 μm). The following temperature program was employed: isothermal at 40 °C for 10 min, heating at 20 °C/min up to 60 °C, 60 °C for 5 min, then heating at 30 °C/min to 180 °C, after which temperature was maintained for 5 minutes.

The liquid fraction obtained after the reaction contained two phase (one aqueous and one organic phase). The two phases were separated using a separatory funnel. The organic fraction was analysed of form quantitative using a gas chromatograph (Agilent, model 7890A) equipped with an Agilent DB-624 capillary column (30m x 0.25mm x 1.4 μm) and a FID. The water content each phase was quantified using a Karl Fisher titration.

Catalytic tests were performed under the conditions reported in Table 4.2

Table 4.2. Experimental factors to evaluate H-ZSM-5 (ratio Si/Al=560) catalyst

Factors			
Temperature (°C)	400	450	515
WHSV (h ⁻¹)	15	20.8	50
%H ₂ O (wt %)	25	52	60
%MeOH (wt %)	5	15	25

4.2.4. Design of Experiments (DoE)

Design of Experiments (DoE) was carried using the Minitab software and the experimental parameters are presented in Table 4.2 to evaluate the H-ZSM-5 catalyst (ratio Si/Al=560). Classical DoE leads to 81 runs and, in order to reduce the number of tests, an optimal design tool was used. Optimal designs provide a flexible and powerful alternative to classical DoE. The 14 runs obtained after optimization are presented in Table 4.3.

Table 4.3. Optimized Design of Experiments on 14 runs

StdOrder	RunOrder	Temperature °C	WHSV h ⁻¹	Methanol content (wt %)	Water content (wt %)
36	2	450	15	25	60
26	4	400	50	25	52
70	7	515	20.8	25	25
46	3	450	50	5	25
56	24	515	15	5	52
15	71	400	20.8	15	60
41	15	450	20.8	15	52
58	50	515	15	15	25
1	57	400	15	5	25
66	79	515	20.8	5	60
78	19	515	50	15	60
43	26	450	20.8	25	25
22	49	400	50	15	25
47	29	450	50	5	52

4.3. Results and Discussion

All runs led to a methanol conversion of 100%, thus methanol conversion do not be reported as a response in the DoE. The products of the reaction were classified by families: paraffins, olefins, naphthenes, and aromatics.

4.3.1. Effects of reaction temperature

The temperature of reaction has a significant effect on DME conversion, as shown in Figure 4.1. An increase of the reaction temperature leads to an increased conversion of DME. In the temperature range tested, the highest DME conversion observed was of 97 % at 515 °C.

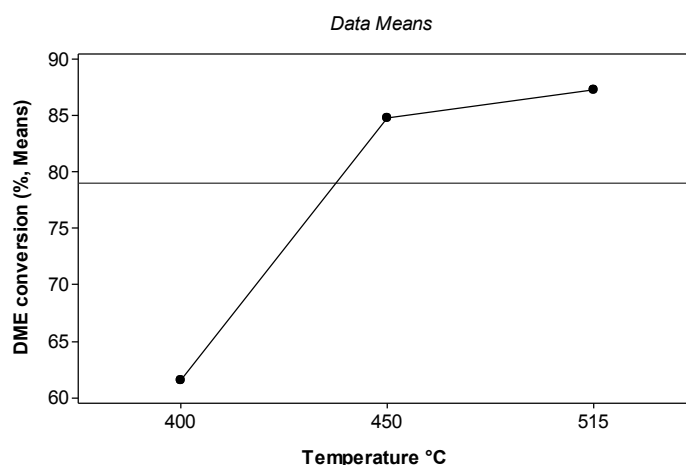


Figure 4.1 DME conversion according to operating temperatures *Data reported at 400 °C represents an means of 4 experimental points while the points at 450 and 515 °C represent an means of 5 experimental points

The main effect of temperature on the selectivity of products is reported in Figure 4.2. In the temperature range studied, the main products of the reaction are olefins. Olefins selectivity increases with a higher reaction temperature (Figure 4.2b). Rising the temperature by a total of 115 °C led to an 11 % increase in olefins production. Naphthenes selectivity slightly increases: namely 1 % over a 115 °C temperature variation (Figure 4.2c). A decrease of the selectivity of paraffins (-7 %) and aromatics (-4 %) was also observed in the temperature range evaluated (Figure 4.2a and Figure 4.2d).

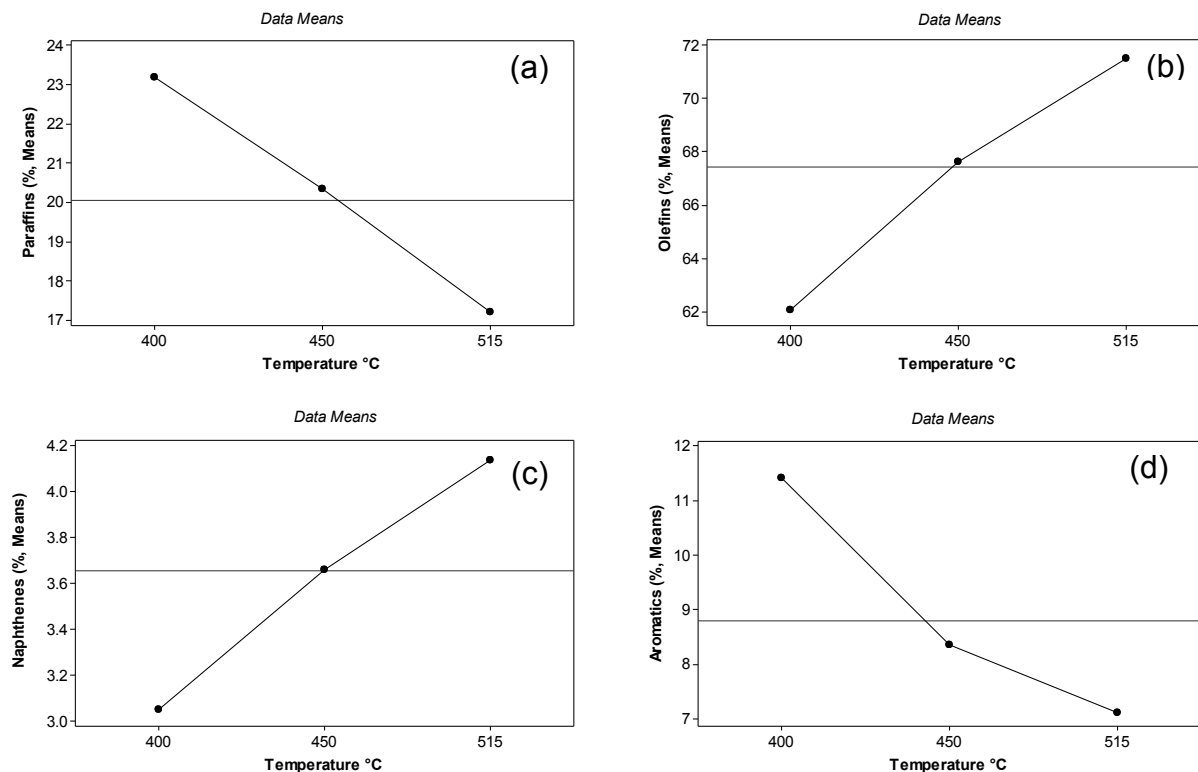


Figure 4.2 Means effects of temperature on production of (a) Paraffins, (b) Olefins, (c) Naphthenes, and (d) Aromatics.
* Point at 400 °C represents means of 4 experimental data points, and points at 450 and 515 °C represent means of 5 experimental data points

Figure 4.3 shows that the two major olefins formed are propylene and ethylene. Propylene selectivity increased with a higher reaction temperature, while ethylene selectivity decreased under the same conditions. Results from literature confirm that a higher selectivity to propylene is mainly due to a higher reaction temperature [24, 44].

Based on the results obtained and according to the literature, high temperatures favor olefins formation at the expense of paraffins [25, 44, 45] and aromatics. Literature reports that paraffins and aromatics are mainly formed from light olefins by hydrogen transfer and aromatization [34, 35, 38-40]. At low temperature (400 °C), hydrogen transfer reactions are favoured as compared to the dehydrocyclisation of light olefins. An increase of temperature should thus favour an increase of the olefinic compounds [25].

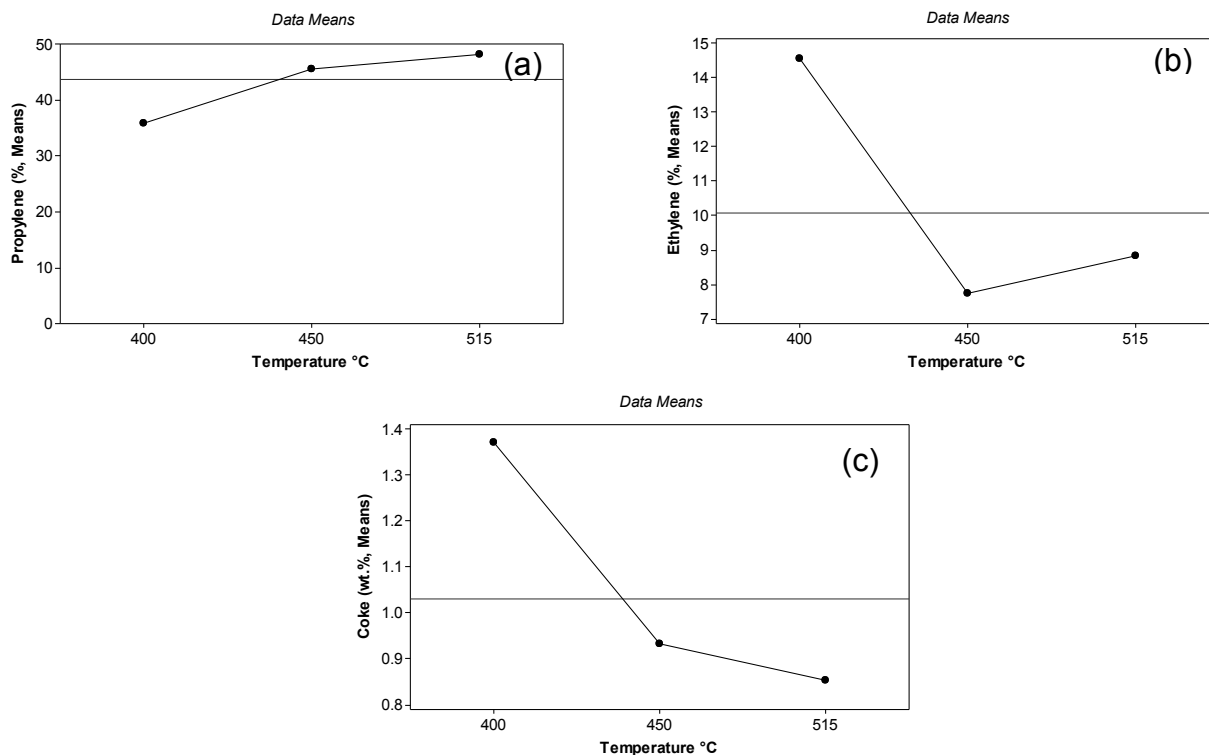


Figure 4.3 Means effects of reaction temperature for (a) Propylene, (b) Ethylene, and (c) coke production.* Point at 400 °C represents means of 4 experimental data points, and points at 450 and 515 °C represent means of 5 experimental data points

No deactivation of the catalyst was observed during 300minutes of reaction for all reactions. The amount of coke was determined after each run and is reported in Figure 4.3c. The amount of coke formed on the zeolite decreased with an increasing reaction temperature. Bibby et al [46] reported that coke deposition in zeolites with high silica content can be affected by the presence of water at high reaction temperatures, due to hydrolysis of aluminium in zeolite lattice and consequently the change of acidity. This effect could be the cause of the decrease in the coke deposition with the increase in temperature. It was shown that olefins were responsible for coke formation and that the coke formed affected the rate of different reaction pathways for the conversion of DME to olefins [25]. Coke molecules formed usually cover the acid sites of the catalyst and lead to a decreased production of olefins in favour of paraffins (Figure 4.2 and Figure 4.3).

4.3.2. Effects of the Weight Hourly Space Velocity

Varying WHSV from 15 to 52 h⁻¹ had an effect on DME conversion and products distribution, as reported in Figure 4.4.

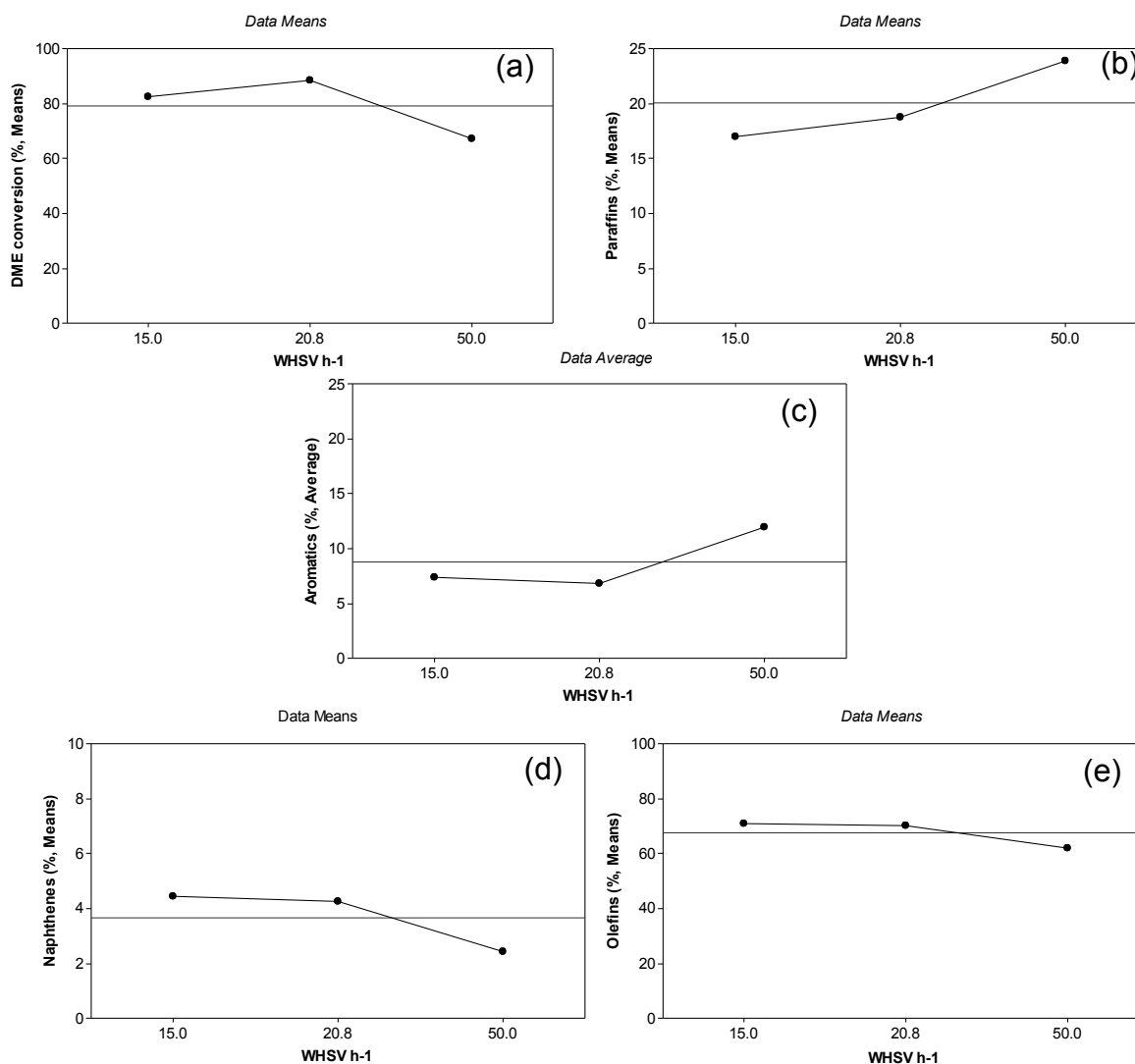


Figure 4.4 Means effects of WHSV for DME conversion (a), Paraffins (b), Aromatics (c), Naphthenes (d) and Olefins (e) selectivities. * Point at 400 °C represents means of 4 experimental data points, and points at 450 and 515 °C represent means of 5 experimental data point

As showed in Figure 4.4a, DME conversion decreased from 80 to 70 % when the WSHV was increased. Paraffins (Figure 4.4b) and aromatics (Figure 4.4c) increased while naphthenes (Figure 4.4d) and olefins (Figure 4.4e) selectivity decreased with increasing to the WHSV range studied. The decrease in selectivity towards olefins and naphthenes corresponds to an

increase in paraffins and aromatics, thus showing that these last two products are secondary products derived from olefins and naphthenes. Based on the results, the main effect of WHSV is related to hydrogen transfer and cyclisation reactions. Paraffins formation take place due to the transformation of olefins by means of hydrogen transfer reactions [25, 47-50]. Naphthenes for its part follow a formation process by cyclisation of olefins. Finally, aromatics are formed by the transformation of naphthenes through dehydrogenation reactions, but not by the transformation of paraffins (dehydrocyclisation).

Results obtained from this work suggest the following reaction pathway (Figure 4.5). Naphthenes for its part follow a formation process by cyclisation of olefins. Finally, aromatics are formed by the transformation of naphthenes through dehydrogenation reactions, but not by the transformation of paraffins (dehydrocyclisation). Results obtained from this work suggest the following reaction pathway.

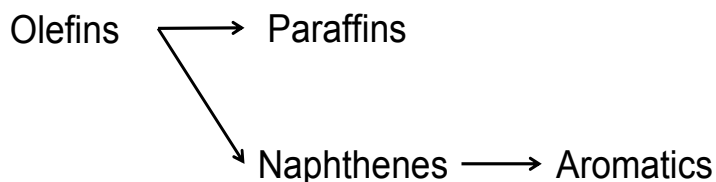


Figure 4.5 Conversion pathway for olefin transformation from a methanol, DME, and water mixture. Operated at 400-515 °C and WHSV of 15 to 50 h⁻¹

4.3.3. Effects of water concentration

Figure 4.6 shows the main effects of water on DME conversion and products selectivity. Results show that water content in the range studied (25 to 60 wt %) did not affect DME conversion and selectivity towards paraffins, olefins, and naphthenes. The main effect of water is on the selectivity for aromatics and on the amount of coke formed. Water acts as an inert diluent and attenuates the evolution of coke formation in the pores of the zeolite. Coke is known to be the main cause of zeolite deactivation. It was shown that increasing the amount of water in the feed led to a decrease of the amount of coke measured after reaction (Figure 4.6f). The partial pressure of reactants (methanol and DME) plays an important role on product distribution [32]. Partially decreasing both methanol and DME by increasing water content limits the conversion of olefins into aromatics (Figure 4.6). Catalyst life time could therefore be increased by reducing partial pressure of reactants with water.

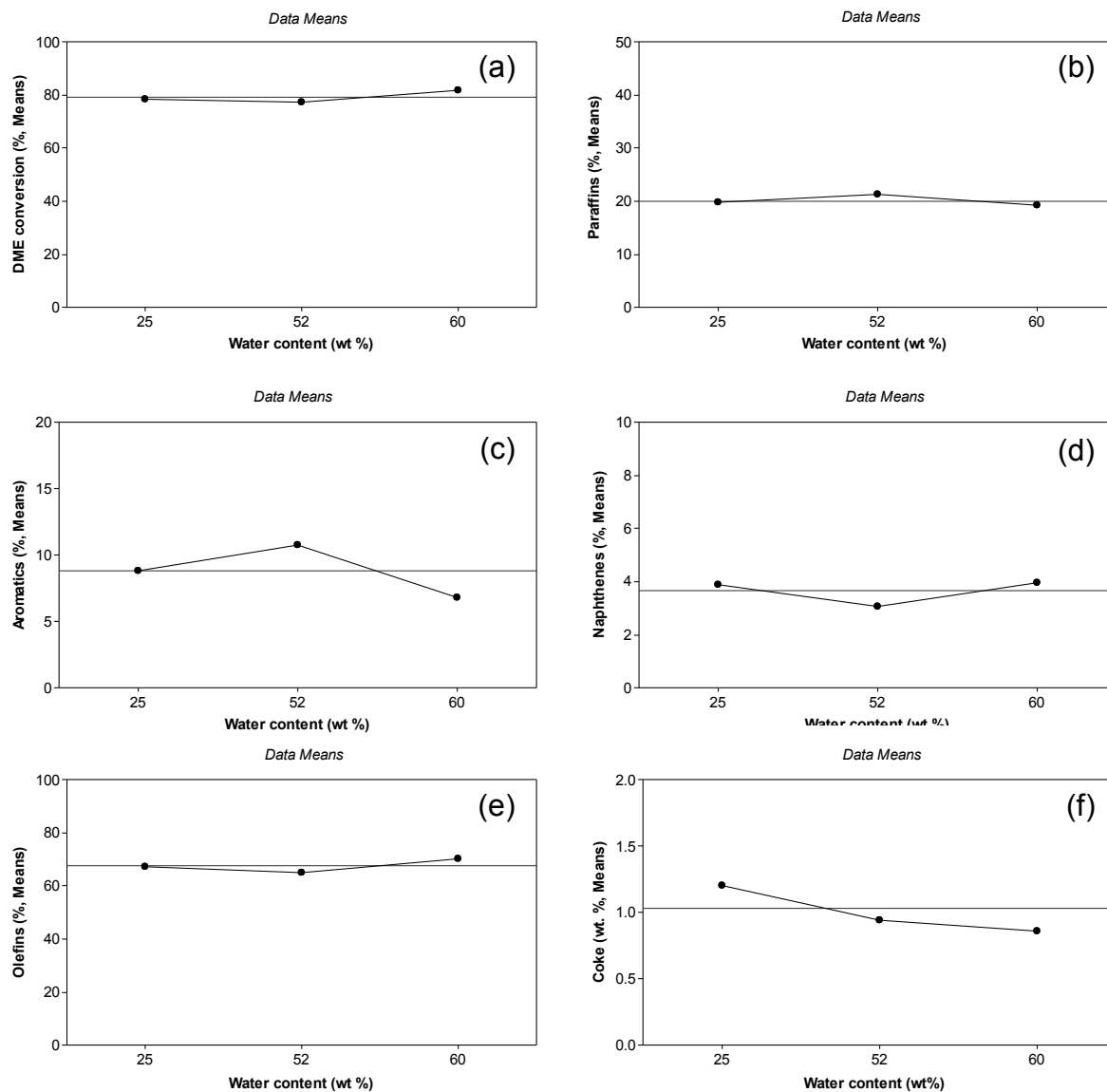


Figure 4.6 Means effects of water content for DME conversion (a), Paraffins (b), Aromatics (c), Naphthenes (d), Olefins (e) selectivities, and coke (f)

4.3.4. Effects of methanol

Figure 4.7 shows the main effect of methanol content in the feed on DME conversion and products selectivity.

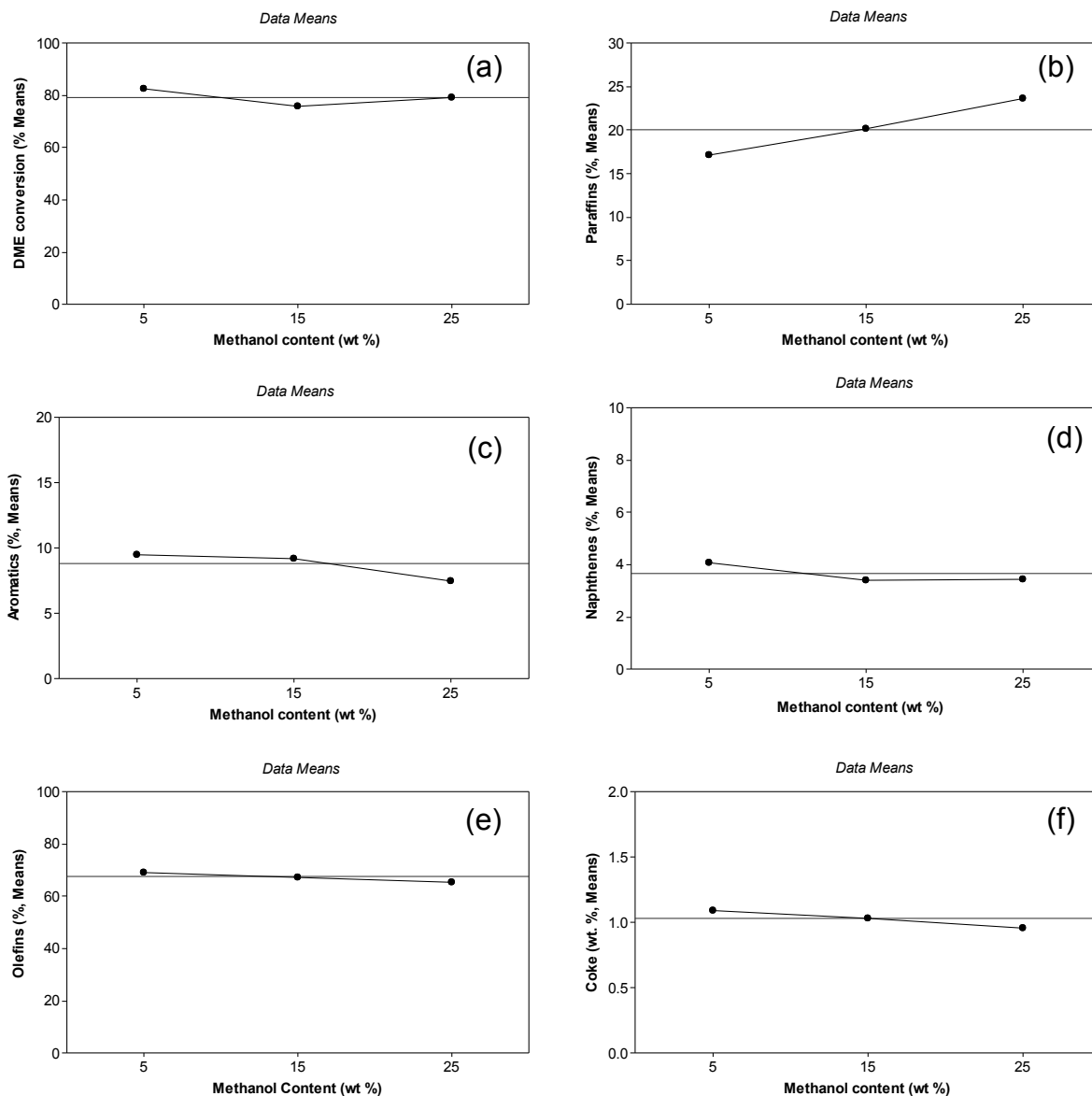


Figure 4.7 Means effects of methanol content for DME conversion (a), Paraffins (b), Aromatics (c), Naphthenes (d), Olefins (e) selectivities, and coke (f)

Results show that the effects of methanol content could be assimilated to the effect of methanol partial pressure. However, the effect of methanol is negligible on naphthenes selectivity and on coke formation. Increasing methanol partial pressure decreases DME conversion and olefins selectivity, while increasing paraffins selectivity. The decrease in DME conversion follows the same trend as the decrease in olefins selectivity, confirming that olefins are the reaction's primary products. Furthermore, increasing methanol content leads to an

increase in paraffins at the expense of aromatics. On the other hand, high methanol content in the feed should increase hydrogen transfer reaction and limit deshydrocyclisation reaction.

4.3.5. Interaction

Results presented in Figure 4.8 show the interaction between the different parameters studied in this work. Olefins selectivity is higher at high reaction temperature, low WHSV, high water content, and low methanol concentration.

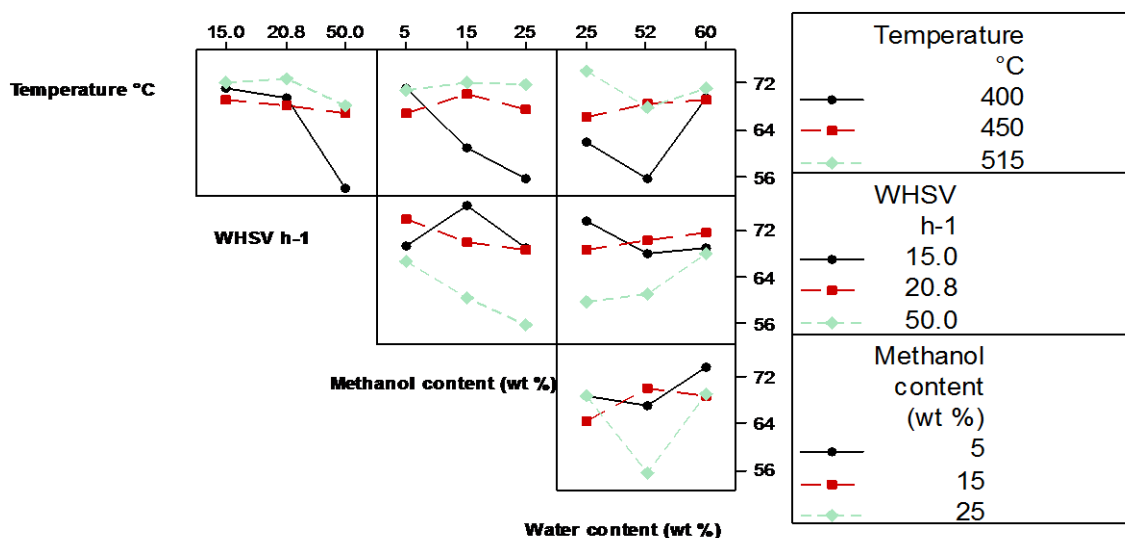


Figure 4.8 Correlation between the different experimental parameters using a DoE approach

The optimal conditions found in the parameter range used in this study are presented in Table 4.4. Olefins selectivity requires high temperature and water content.

Table 4.4. Optimal conditions for olefins synthesis over H-ZSM-5 (ratio Si/Al=560) catalyst

Operating conditions		
Temperature	515	°C
WHSV	15	h ⁻¹
H ₂ O	60	wt %
MeOH	5	
DME conversion	97.2	%
Products selectivity		
Paraffins	6.92	% mol
Aromatics	3.24	
Naphthenes	1.94	
Olefins	87.9	
Ethylene	22.3	wt %
Propylene	55.2	
Butenes	8.1	
Higher olefins	2.3	
Coke	1.2	
% Carbon balance	99 %	
% water balance	98 %	

4.3.6. Catalyst stability at optimal conditions

The catalyst stability was estimated after 300 minutes of reaction taking into account the optimal conditions for the production of olefins found in this work, which are to 515 °C, a WHSV of 15 h⁻¹ and a feed composition of 5 wt % of methanol, 35 wt % of DME and 60 wt % of H₂O) over HZSM-5 with Si/Al ratio of 560. Figure 4.9 shows that the catalyst showed high activity and stability toward the conversion of DME at 97 %. Figure 4.9 also shows that the amount of coke formed on the catalyst pores is very stable (1 % after 90 minutes of operation) and that catalyst was not deactivated after 300 minutes of reaction. Therefore, the results show that the optimal conditions of operation also have a strong impact on the catalyst stability during the TOS.

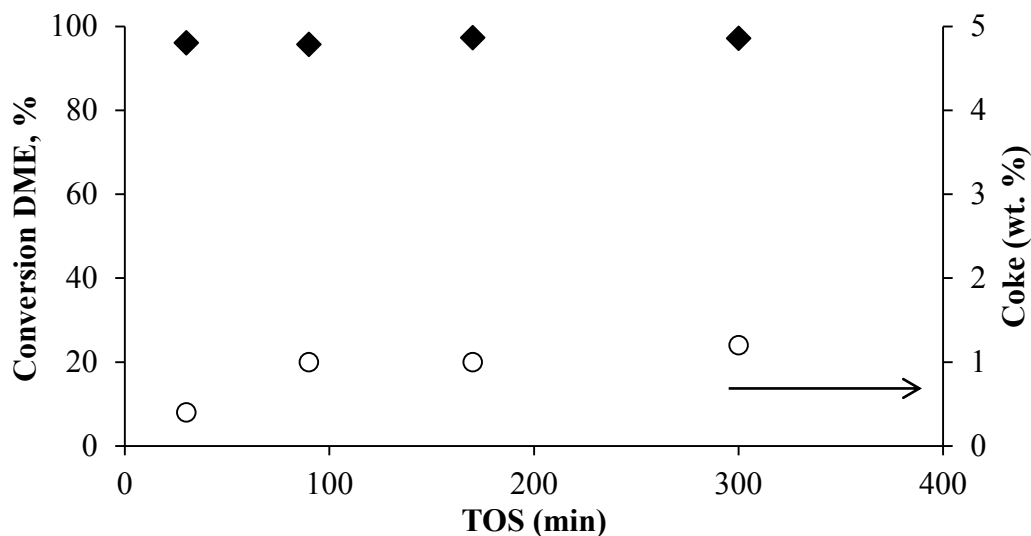


Figure 4.9 Conversion of DME (♦) and coke concentration (o) versus Time on Stream (TOS) in minutes using HZSM-5 catalysts with ratio 560. Reaction conditions: 515 °C, WHSV 15h⁻¹, 5 wt % Methanol, 35 wt % DME, and 60 wt % H₂O.

4.4. Conclusions

Optimized statistical design of experiment (DoE) methodology was used to determine the optimum operating conditions for olefins synthesis from a methanol, DME, and water mixture. Results obtained in this work showed that high temperatures and low WSHV had greater effects on selectivity to olefins. Low methanol and high water concentrations in the feed also increased the selectivity to olefins. However, the main effect of water concentration is on coke formation and, by association, on the lifetime of the catalyst, since water was shown to attenuate coke formation during the reaction. DoE can be used as a primary tool for the identification of optimum operating conditions, when no pure methanol and DME are used.

4.5. Liste de références

1. Salmasi, M., Fatemi, S. and Hashemi, S. (2012). MTO reaction over SAPO-34 catalysts synthesized by combination of TEOH and morpholine templates and different silica sources. *Scientia Iranica Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering*, 19, (6), p. 1632-1637.
2. Corma, A., Melo, F., Sauvanaud, L. and Ortega, F. (2005). Light cracked naphtha processing: Controlling chemistry for maximum propylene production. *Catalysis Today*, 107-108, p. 699-706.
3. Ren, T., Patel, M. and Blok, K. (2008). Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs. *Energy*, 33, p. 817-833.
4. Ren, T., Patel, M. and Blok, K. (2006). Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy*, 31, p. 425-451.
5. Laurendeau, N. (1978). Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 4, (4), p. 221-270.
6. Wen, W. (1980). Mechanisms of Alkali Metal Catalysis in the Gasification of Coal, Char, or Graphite. *Catalysis Reviews. Science and Engineering*, 22, (1), p. 1-28.
7. Olah, G. (2005). Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, (18), p. 2636-2639.
8. Marie-Rose, S., Lavoie, J., Lynch, D. and Chornet, E. (2011). From biomass-rich residues into fuels and green chemicals via gasification and catalytic synthesis. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 143, p. 123-132.
9. Marie-Rose, S., Perinet, A. and Lavoie, J., (2011). Conversion of non-homogeneous biomass to ultraclean syngas and catalytic conversion to ethanol, in *Biofuel's Engineering Process Technology*, M.A.D.S. Bernardes, Editor., InTech.
10. Sun, X., Mueller, S., Liu, Y., Shi, H., Haller, G., Sanchez-Sanchez, M., van Veen, A. and Lercher, J. (2014). On reaction pathways in the conversion of methanol to hydrocarbons on HZSM-5. *Journal of Catalysis*, 317, p. 185-197.
11. Yamazaki, H., Shima, H., Imai, H., Yokoi, T., Tatsumi, T. and Kondo, J. (2012). Direct Production of Propene from Methoxy Species and Dimethyl Ether over H-ZSM-5. *Journal Physical Chemistry C*, 116, p. 24091-24097.
12. Topp-Jørgensen, J. (1988). Integrated Gasoline Synthesis – The Tigas Process. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 36, p. 293-305.
13. Fougerit, J., Gnep, N. and Guisnet, M. (1999). Selective transformation of methanol into light olefins over a mordenite catalyst: reaction scheme and mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 29, p. 79-89.
14. Vora, B., Chen, J., Bozzano, A., Glover, B. and Barger, P. (2009). Various routes to methane utilization—SAPO-34 catalysis offers the best option. *Catalysis Today*, 141, (1-2), p. 77-83.
15. Mei, C., Wen, P., Liu, Z., Liu, H., Wang, Y., Yang, W., Xie, Z., Hua, W. and Gao, Z. (2008). Selective production of propylene from methanol: Mesoporosity development in high silica HZSM-5. *Journal of Catalysis*, 258, (1), p. 243-249.
16. Hu, S., Gong, Y., Xu, Q., Liu, X., Zhang, Q., Zhang, L. and Dou, T. (2012). Highly selective formation of propylene from methanol over high-silica EU-1 zeolite catalyst. *Catalysis Communications*, 28, p. 95-99.

17. Wu, W., Guo, W., Xiao, W. and Luo, M. (2013). Methanol conversion to olefins (MTO) over H-ZSM-5: Evidence of product distribution governed by methanol conversion. *Fuel Process Technology* 108, p. 19-24.
18. Epelde, E., Gayubo, A., Olazar, M., Bilbao, J. and Aguayo, A. (2014). Modified HZSM-5 zeolites for intensifying propylene production in the transformation of 1-butene. *Chemical Engineering Journal*, 251, p. 80-91.
19. Jasra, R., Tyagi, B., Badheka, Y., Choudary, V. and Bhat, T. (2003). Effect of Clay Binder on Sorption and Catalytic Properties of Zeolite Pellets. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, p. 3263-3272.
20. Bhat, Y., Das, J. and Halgeri, A. (1995). Effect of extrusion and silylation of ZSM-5 on para selectivity of diethylbenzenes. *Applied catalysis A: General*, 122, p. 161-168.
21. Xu, M., Lunsford, J., Goodman, D. and Bhattacharyya, A. (1997). Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 149, p. 289-301.
22. Osman, A., Abu-Dahrieh, J., Rooney, D., Halawy, S., Mohamed, M. and Abdelkader, A. (2012). Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, p. 307-315.
23. Rutkowska, M., Macina, D., Mirocha-Kubien, N., Piwowarska, Z. and Chmielarz, L. (2015). Hierarchically structured ZSM-5 obtained by desilication as new catalyst for DME synthesis from methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175, p. 336-343.
24. Al-Dughaiter, A. and De Lasa, H. (2014). Neat dimethyl ether conversion to olefins (DTO) over HZSM-5: Effect of SiO₂/Al₂O₃ on porosity, surface chemistry, and reactivity. *Fuel*, 138, p. 52-64.
25. Stocker, M. (1999). Review: Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. *Microporous and Mesoporous Materials*, 29, p. 3-48.
26. Mole, T., Bett, G. and Seddon, D. (1983). Conversion of methanol to hydrocarbons over ZSM-5 zeolite: An examination of the role of aromatic hydrocarbons using ¹³carbon- and deuterium-labeled feeds. *Journal of Catalysis*, 84, (2), p. 435-445.
27. Mole, T., Whiteside, J. and Seddon, D. (1983). Aromatic co-catalysis of methanol conversion over zeolite catalysts. *Journal of Catalysis*, 82, (2), p. 261-266.
28. Sassi, A., Wildman, M. and Haw, J. (2002). Reactions of Butylbenzene Isomers on Zeolite HBeta: Methanol-to-Olefins Hydrocarbon Pool Chemistry and Secondary Reactions of Olefins. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, (34), p. 8768-8773.
29. Bjørger, M., Olsbye, U. and Kolboe, S. (2003). Coke precursor formation and zeolite deactivation: mechanistic insights from hexamethylbenzene conversion. *Journal of Catalysis*, 215, (1), p. 30-44.
30. Song, W., Fu, H. and Haw, J. (2001). Selective Synthesis of Methylnaphthalenes in HSAPO-34 Cages and Their Function as Reaction Centers in Methanol-to-Olefin Catalysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, (51), p. 12839-12843.
31. Arstad, B. and Kolboe, S. (2001). Methanol-to-hydrocarbons reaction over SAPO-34. Molecules confined in the catalyst cavities at short time on stream. *Catalysis Letters*, 71, (3), p. 209-212.
32. Arstad, B. and Kolboe, S. (2001). The Reactivity of Molecules Trapped within the SAPO-34 Cavities in the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 123, (33), p. 8137-8138.

33. Haw, J., Nicholas, J., Song, W., Deng, F., Wang, Z., Xu, T. and Heneghan, C. (2000). Roles for Cyclopentenyl Cations in the Synthesis of Hydrocarbons from Methanol on Zeolite Catalyst HZSM-5. *Journal of the American Chemical Society*, 122, (19), p. 4763-4775.
34. Goguen, P., Xu, T., Barich, D., Skloss, T., Song, W., Wang, Z., Nicholas, J. and Haw, J. (1998). Pulse-Quench Catalytic Reactor Studies Reveal a Carbon-Pool Mechanism in Methanol-to-Gasoline Chemistry on Zeolite HZSM-5. *Journal of the American Chemical Society*, 120, (11), p. 2650-2651.
35. Wan, V., (2007). *Methanol to olefins*. SRI Consulting: Menlo Park, California.
36. Ilzarbe, L., Álvarez, M., Viles, E. and Tanco, M. (2008). Practical applications of design of experiments in the field of engineering: A bibliographical review. *Quality and Reliability Engineering International*, 24, (4), p. 417-428.
37. Montgomery, D. and Rushing, H., (2013). *Design and analysis of experiments*: Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Inc., c20138th ed.
38. Fegade, S., Tande, B., Cho, H., Seames, W., Sakodinskaya, I., Muggli, D. and Kozliak, E. (2013). Aromatization of Propylene over HZSM-5: A Design of Experiments (DOE) Approach. *Chemical Engineering Communications*, 200, (8), p. 1039-1056.
39. Freiding, J., Patcas, F. and Kraushaar-Czarnetzki, B. (2007). Extrusion of zeolites: Properties of catalysts with a novel aluminium phosphate sintermatrix. *Applied Catalysis A: General*, 328, (2), p. 210-218.
40. Michels, N., Mitchell, S. and Pérez-Ramírez, J. (2014). Effects of Binders on the Performance of Shaped Hierarchical MFI Zeolites in Methanol-to-Hydrocarbons. *ACS Catalysis*, 4, (8), p. 2409-2417.
41. De Jong, K., (2009). *Synthesis of Solid Catalysts*, Wiley-VCH ed. 422-422.
42. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. and Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41, p. 207-219.
43. Marie-Rose, S., Belin, T., Mijoin, J., Fiani, E., Taralunga, M., Nicol, F., Chaucherie, X. and Magnoux, P. (2009). Catalytic combustion of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) over zeolite type catalysts: Effect of water and PAHs concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90, p. 489-496.
44. Dehertog, W. and Froment, G. (1991). Production of light alkenes from methanol on ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis*, 71, (1), p. 153-165.
45. Chang, C., Chu, C. and Socha, R. (1984). Methanol conversion to olefins over ZSM-5: I. Effect of temperature and zeolite SiO₂Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 86, (2), p. 289-296.
46. Bibby, D., Howe, R. and McLellan, G. (1992). Coke formation in high-silica zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 93, (1), p. 1-34.
47. Hammon, U., Kotter, M. and Riekert, L. (1988). Formation of ethene and propene from methanol on zeolite ZSM-5: II. Preparation of Finished Catalysts and Operation of a Fixed-Bed Pilot Plant. *Applied Catalysis*, 37, p. 155-174.
48. Chang, C. and Silvestri, A. (1977). The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. *Journal of Catalysis*, 47, (2), p. 249-259.
49. Haw, J. and Marcus, D. (2005). Well-defined (supra)molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis. *Topics in Catalysis*, 34, (1), p. 41-48.
50. Chang, (1983). *Hydrocarbons from Methanol*, Mobil Research and Development Corporation Central Research Division ed. New Jersey. 1-118.

5. Effect of water content and catalysts acidity in the products distribution during propylene synthesis with a mixture of DME and methanol

Auteurs et affiliation :

- **Jennifer Gil-Coba** : Département de génie chimique et de génie biotechnologique, Faculté de Génie, Université de Sherbrooke. La Chaire de Recherche Industrielle sur l'Éthanol Cellulosique et les biocommodités (CRIEC-B).
- **Jean-Michel Lavoie** : Département de génie chimique et de génie biotechnologique, Faculté de Génie, Université de Sherbrooke. La Chaire de Recherche Industrielle sur l'Éthanol Cellulosique et les biocommodités (CRIEC-B).
- **Stéphane C. Marie-Rose** : Enerkem Inc., Sherbrooke, Québec, Canada

Date de soumission : 05 juillet 2016

Revue : *Catalysis Letters*

Titre en français : *Effet du contenu de l'eau et de l'acidité du catalyseur sur la distribution des produits pendant la synthèse du propylène avec un mélange de DME et méthanol.*

Résumé :

La conversion du méthanol et du DME à propylène a été étudié dans un réacteur à lit fixe en utilisant un catalyseur extrudé H-ZSM-5 liée à une matrice de slice. Les propriétés physico-chimiques de ces catalyseurs a été déterminé par MEB, l'adsorption et désorption d'azote, DRX et TPD-NH₃. Les résultats ont montré que la quantité de mésopores a tendance à varier en fonction du procédé d'extrusion, qui a un effet positif sur la sélectivité du propylène. Des expériences ont été réalisées à 515 °C avec une WHSV de 15h⁻¹ et à différents rapports Si/Al variant de 60 à 560. Différents temps de réaction et concentrations en eau allant de 30 à 2400 minutes et 0 à 60 % massique respectivement ont été pris en considération. Des expériences additionnelles avec l'éthylène (ou propylène) et de l'eau ont été réalisées pour d'élucider les réactions secondaires. Les résultats mis en évidence que le rapport Si/Al a eu un effet sur la conversion du DME, de même sur la sélectivité des produits et la déposition du coke. La conversion du DME et la sélectivité en propylène augmentent, tandis que la déposition du coke diminue sur le rapport Si/Al plus élevé. Il semble que la sélectivité du propylène augmente avec le temps de réaction. De plus, l'addition d'eau dans l'alimentation facilite la désorption des oléfines réduisant ainsi la quantité de produits secondaires.

Effect of water content and catalysts acidity in the products distribution during propylene synthesis with a mixture of DME and methanol

Jennifer Gil-Coba¹, Stéphane C. Marie-Rose² & Jean-Michel Lavoie^{1,*}

¹*CRIEC-B, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, J1K 2R1 (Canada)*

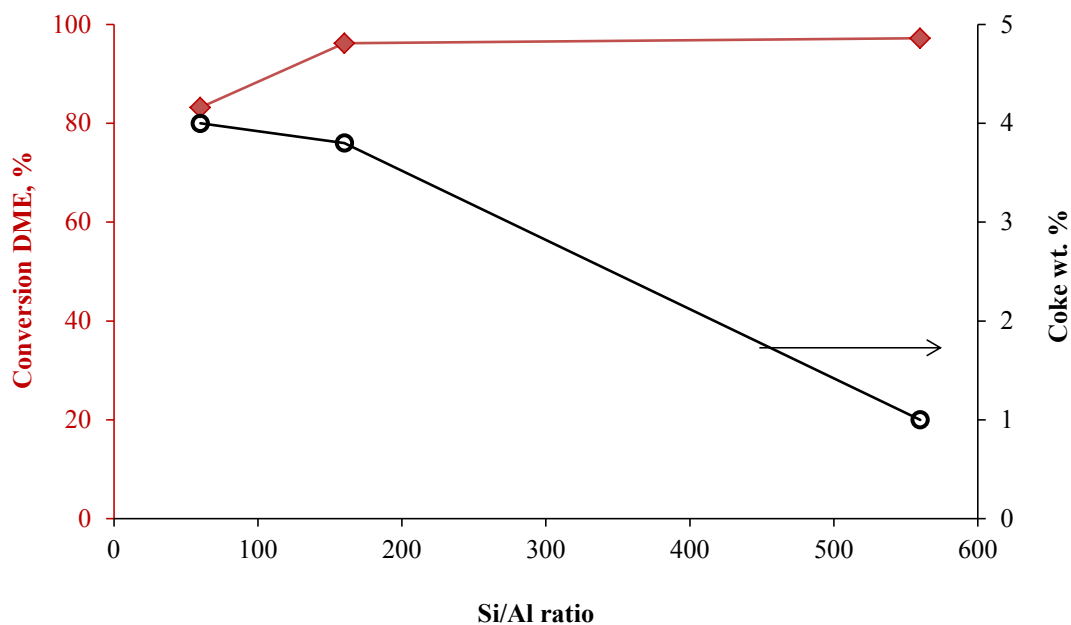
²*Enerkem Inc., Sherbrooke, Québec, J1L 1P8 (Canada)*

* Jean-Michel.Lavoie@usherbrooke.ca

Abstract

Conversion of methanol and dimethyl ether to propylene was investigated in a fixed-bed reactor using an extruded H-ZSM-5 catalyst embedded in a matrix of silica. Physical and chemical properties of these catalysts have been determined by SEM, N₂ adsorption-desorption, XRD, and NH₃-TPD. Results showed that the amount of mesopores tends to vary with the extrusion process, which has a positive impact on propylene selectivity. Experiments were carried out at 515°C, with a Weight Hourly Space Velocity (WHSV) of 15 h⁻¹, and at different Si/Al ratios ranging from 60 to 560. Different reaction times and water concentrations ranging from 30 to 2400 min and 0 to 60 %wt. respectively were considered as well. Additional experiments with ethylene (or propylene) and water were performed to elucidate side reactions. The results highlighted that the Si/Al ratio had an effect on dimethyl ether conversion, likewise on the products selectivity and coke deposition. At higher Si/Al ratio, DME conversion and selectivity in propylene increased, while the coke deposition decreased. It seems that propylene selectivity increases with regards to reaction times. Also, addition of water in the stream facilitates olefins desorption, thus reducing the amount of side-products (light saturated paraffins).

Graphical abstract



Keywords: H-ZSM-5, coke deposition, catalysts life-time, MTO, DTO, propylene.

5.1. Introduction

Propylene is one of the most important compounds in the petrochemical industry [1]. Its demand, supply, and pricing depend on refineries' production, operating costs, and ethylene demand [2]. Despite that, the demand for propylene is much higher than that of ethylene [3]. Propylene is used in the production of propylene oxide, polypropylene, acrylonitrile, and others [4, 5], and is conventionally produced both by thermal and fluid catalytic cracking [3, 6], which represent 98wt% of worldwide propylene production [4]. However, thermal cracking has various disadvantages, including a high energy consumption and a low selectivity to propylene [3, 7, 8].

In recent years, different alternatives have been developed for propylene production, such as propane dehydrogenation [3], olefins metathesis [3], methanol to olefins (MTO), dimethyl ether to olefins (DTO), and methanol to propylene (MTP) [2, 6, 7]. Methanol is widely used because it can be abundantly obtained from different sources such as natural gas, shale gas, biomass, and coal [6, 9-12]. The MTP process has the advantage of using economic feed, high selectivity to propylene, high propylene/ethylene (P/E) ratio, and high propylene yield, and has thus attracted much interest from both the industry and the scientific community [10, 13-15]. The MTP process was developed by a company named Lurgi, where they operate at close to atmospheric pressure and at a reaction temperature of 350 to 500 °C. This process is performed on a fixed bed reactor using ZSM-5 based zeolite as catalyst [6, 15].

The reaction for conversion of methanol to olefins over zeolite catalysts has been extensively investigated over the past 30 years. It is widely accepted that methanol conversion initially proceeds through equilibrium with DME. However, extensive efforts were made to determine the step (mechanism) leading to the formation of the first C-C bond from methanol or DME precursor. At this day, more than 20 mechanisms were reported in the literature [10, 16] and the most widely supported are: (i) oxonium ylide mechanism [16, 17], (ii) carbene mechanism [18, 19], (iii) free radical mechanism [20] and (iv) carbocation mechanism [21]. One of the great advances in understanding the reaction mechanisms came with the "Hydrocarbon pool" concept [22-26]. The essential feature of hydrocarbon pool mechanism is that the methanol (or DME) reacts with hydrocarbon species formed in the catalyst to begin a sequence of steps leading to primary olefinic products and regeneration to the original hydrocarbon in a catalytic

cycle [27]. The Hydrocarbon pool mechanism, has gained general acceptance while the mechanism of formation of the initial C-C bond still under discussion. The importance of the initial C-C bond formation become minor over the year because it is linked with the induction period during the reaction [27].

ZSM-5 (MFI topology) zeolite is the most frequently used at the industrial level because it possesses high thermal and hydrothermal stability. In addition, it shows unique selectivity properties emerging from its three-dimensional porous structure and two groups of interconnected channels: ellipsoidal 5.3 x 5.6 Å and sinusoidal 5.1 x 5.5 Å [14, 15, 28, 29]. Another important factor of its protonated form (H-ZSM-5) is its acidity, which has been associated to propylene selectivity [28]. Zeolite properties such as acid strength and acid sites distribution can be modified by changing the Si/Al ratio [6]. It was determined that the HZSM-5 with higher Si/Al ratio is more appropriate to achieve good propylene selectivity [28].

In general, zeolites are synthesized as powders [30]. At laboratory scale, they can be used in gas-phase catalytic reactions without difficulty. However, in industrial processes, their uses in powder form can generate operational problems such as pressure drops [31]. Therefore, instead of using zeolites in their raw powder form, they can be replaced by extruded cylinders. Extrusion is one of the most commonly used techniques in manufacturing fixed-bed catalysts [31], which also includes other steps such as mixing, drying, thermal treatments, and crosslinking processes [32].

Most of the studies published on MTP processes aim at developing catalysts with mesoporous structures as well as different acidity levels or particle size, in order to obtain high efficiency in the reaction at lab scale. However, these studies do not take into account the interaction between reactants, a relevant aspect for industrial scale applications. Early works on an industrial scale from Wan [33] reported the use of a feed composition in the Methanol To Propylene (MTP) process containing methanol, water and DME, as a first approach to evaluate reactants interaction. Nevertheless, the subject has not yet been thoroughly investigated.

In this work, the focus will be placed on the use of methanol produced from syngas which, in turn, was produced from the transformation of urban wastes (a mix of plastics and lignocellulosic biomass) blended with Dimethyl ether (DME) and different water contents. It is well known that methanol dehydration reaction reach a 80-90% methanol conversion [34, 35] hence some of the MeOH is not converted. In this work, the objective is to use a composition of methanol/DME/water for light olefins synthesis. In order to evaluate products distribution and the effect of the acidity of the catalyst in the synthesis of green propylene, reactions were carried out over a H-ZSM-5 catalyst extruded with different Si/Al ratios.

5.2. Materials and methods

5.2.1. Catalysts preparation

Zeolite HZSM-5 catalysts (supplied by Zeolyst) with three different Si/Al ratios were used: 60, 160, and 560. The catalysts were prepared by an extrusion process mixing 75 % (w/w) zeolite and 25 % (w/w) colloidal silica (Ludox HS-40), used to increase mechanical strength of the mixture (as permanent binder). Plasticity and viscosity of the solids were provided by an aqueous solution of 8.5% (w/w) of hydroxyethylcellulose (“HEC”, Fluka). The mix ratio between the HEC solution and the solids was kept at 0.6 according with the Freiding et al. [32] method.

First of all, zeolite (ZSM-5) in powder form and colloidal silica were mixed for 10 minutes while solubilisation of HEC in deionized water was carried out at room temperature for 10 min, after which both mixtures were combined. The obtained blend was extruded to form cylindrical sticks with a 3-4 mm diameter and a 10-30 cm length. Extrudates were cut into 3-5 mm long pellets and dried for 24h at room temperature. Subsequently, pellets were calcined at 550 °C for 3h (heating ramp of 2 °C/min) under an air flow (100 ml/g_{pellets}). Extrudates were exposed to a crosslinking process in an aqueous solution of ammonium nitrate (NH₄NO₃) (2M/10g of catalyst) at 55 °C, after which they were dried for 4 hours at 120 °C prior to being calcined again.

5.2.2. Catalysts characterization

5.2.2.1. Nitrogen adsorption

The N₂ adsorption/desorption isotherms were measured using a Micrometrics ASAP 2020 system. The sample was outgassed at room temperature for 10 minutes, after which the temperature was raised to 90 °C and maintained for 1 hour, before being raised once more to 350 °C and kept for 12 hours (prior to the N₂ adsorption measurement). The Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area was calculated from the adsorption isotherm at P/P₀ between 0.01 and 0.15. The total pore volume was determined from the nitrogen amount adsorbed at a relative pressure of 0.97. The external surface area and the mesopore volume were evaluated by the t-plot and the BJH method, respectively.

5.2.2.2. XRD

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were obtained using a Phillip X'pert Pro diffractometer with CuK α radiation (1.5406 Å) operated at 40kV and 50mA with a range (2 θ) varying from 5 to 60°. The relative crystallinity of the samples was determined from the peak area between 2 θ = 22–25° based on the powdered ZSM-5 [36].

5.2.2.3. Ammonium-TPD

Total acidity was evaluated using Ammonium – TPD according to the following procedure. About 0.15 g of the sample was used initially and packed in the middle of a tubular reactor. Prior to the measurements, the sample was degassed at 90 °C for 1h under flowing helium (He) (60 ml/min) to remove water vapor without damaging the pores. The sample was heated at 330 °C (heating ramp of 10 °C/min) under inert atmosphere (He) allowing a complete removal of impurities. This temperature was maintained for 2 hours, after which the samples were cooled to room temperature. They were then saturated with 5% ammonia in helium at room temperature for 30 min and subsequently raised to 100 °C again under a flow of helium to remove all physically adsorbed ammonia before the final pretreatment step. Ammonia TPD profiles were obtained by raising the sample temperature from 100 °C to 500 °C under He flow (20mL/min) with a 10 °C/min heating ramp. The TPD signal was simultaneously monitored by a thermal conductivity detector (TCD).

5.2.2.4. Coke quantification

After the reaction, the coke content in the zeolite materials was determined following combustion in an oven. Samples were heated up to 100 °C (heating ramp of 10°C/min) in an air flow during 4 hours, thus removing the water adsorbed in the catalyst. Temperature was then raised to 550 °C (heating ramp of 2 °C/min) under air, and maintained for 4 hours. The temperature was then decreased to 100 °C.

5.2.3. Activity test

All catalytic reactions were performed in a fixed bed stainless steel reactor (2.03cm i.d, length = 100 cm) and the latter was placed in a tubular oven with an independent temperature controller. Zeolite catalyst was heat-treated *in situ* with a 5 °C/min heating rate under N₂ flow (500 ml/min) at atmospheric pressure until the temperature reached 515 °C, where it was maintained for 5h. Then, experiments were carried out at 515 °C, with a Weight Hourly Space Velocity (WHSV) of 15 h⁻¹. In specific cases where water content was evaluated, a nitrogen flow was used to keep the same velocity. To be sure that the residence time was not affected, nitrogen flow was corrected considering densities difference (Nitrogen and water).

Methanol used in this study was supplied by Enkema Inc (IMPCA grade) and DME was supplied by Air Liquide (99.99 % purity). Water used was distillate water produced in the laboratory. Liquid reagents (methanol and water) were pumped into the system using a HPLC pump while the gas reagents were controlled using a mass flow-meter through the top of the reactor.

The reactor outlet stream was cooled down to 30 °C in a condenser allowing separation of the produced gas and liquid. Gas products were analyzed and quantified using an on-line GC (Agilent Technologies, model 7820A) equipped with flame ionization detector (FID) and an Agilent DB-624 column (30 m x 0,25 mm x 1,4 µm). The following temperature program was employed: isothermal at 40 °C for 10 min, heating at 20°C/min up to 60 °C, 60 °C for 5 min, then heating at 30 °C/min to 180 °C, which was maintained for 5 minutes.

The liquid fraction obtained after the reaction contained two phase (one aqueous and one organic phase). The two phases were separated using a separatory funnel. The organic fraction was analysed of form quantitative using a gas chromatograph (Agilent, model 7890A)

equipped with an Agilent, DB-624 capillary column (30 m x 0,25 mm x 1,4 µm) and a FID. The water content in each fraction was quantified using a Karl Fisher titrator. The aqueous phase contained 98 % wt water and 2 % wt aromatics. Composition of the organic phase as well as the aromatics found in the aqueous fraction are reported in Table 5.3 to Table 5.6.

Table 5.1 shows the operation conditions used to evaluate the influence of reaction times on the conversion of methanol/DME, the influence of water on the conversion of methanol/DME, ethylene, and propylene, and the influence of acidity on the transformation of methanol/DME.

Table 5.1. Operation conditions over ZSM-5 zeolite at 515 °C and 15 h⁻¹

Test	Catalyst	TOS (min) ^a	Feed composition (wt. %)					
			MeOH ^b	H ₂ O ^c	DME ^d	N ₂	C ₂ ^{=e}	C ₃ ^{=f}
Influence of Si/Al ratio	HZSM-5 with Si/Al ratio 60, 160 and 560	300	5	60	35	(-)	(-)	(-)
Influence of time reaction	HZSM-5 with Si/Al ratio 560	30, 90, 170, 300, 1400 and 2400	5	60	35	(-)	(-)	(-)
Influence water content	HZSM-5 with Si/Al ratio 560	300	5	0, 10, 40, 60	35	60,50,20,0	(-)	(-)
			(-)	0, 10, 20, 40, 60	(-)	(-)	100, 90, 80, 60, 40	(-)
			(-)	0, 20 40, 60	(-)	(-)	(-)	100, 80, 60, 40

^aTOS reaction time (minutes), ^bMeOH methanol, ^cH₂O water, ^dDME dimethyl ether, ^eC₂= ethylene and ^fC₃= propylene

5.2.4. Data evaluation

Calculation of the WHSV, selectivity and coke content was achieved using Eqn. 1-3 presented below:

$$WHSV = \frac{\text{Mass flow rate of feed } (\frac{g}{h})}{\text{Mass of catalyst } (g)} \quad (1)$$

$$\text{Selectivity} = \frac{\text{Moles of carbon in a product}}{\text{Moles of carbon in identified products}} * 100 \quad (2)$$

$$\text{Coke content (wt. \%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

The equation used for coke content calculation was reported in work of Coelho et al. [37]. In the equation, m_i is the initial mass of catalyst while m_f correspond to its final mass.

5.3. Results and discussion

5.3.1. Physicochemical properties

The adsorption and desorption isotherms obtained for each catalyst are presented in Figure 5.1. It shows a typical pattern for materials containing micro- and mesopores in their structure. All catalysts show a type IV isotherm with H3 type hysteresis [38-42]. Notice that the extruded catalysts (E) depicted an increase in the intercrystalline mesopores. Hence, these results reveal that the colloidal silica used as permanent binder is the one responsible for the formation of mesopores in the catalyst. Additionally, an increase of the average particle size as well as the micropore volume was observed (see Table 5.2). This increase could be mainly due to the binder-zeolite interaction as suggested by Al-Dughaiter et al. [42].

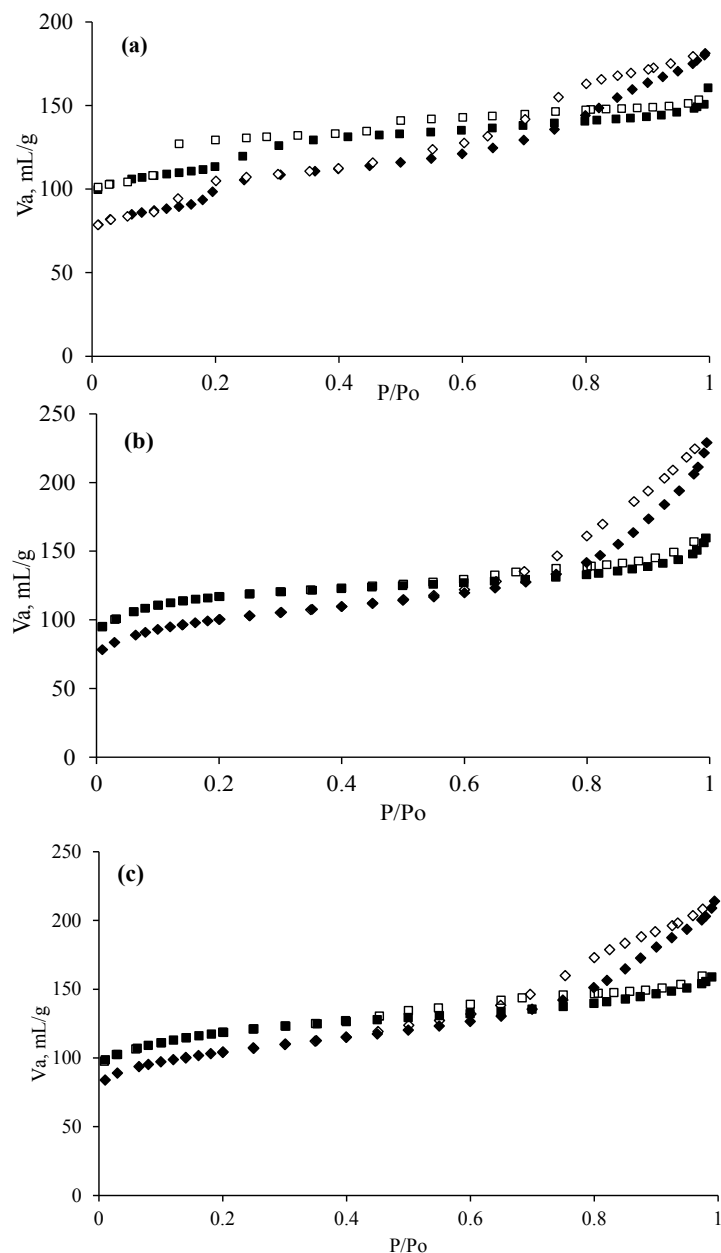


Figure 5.1 N_2 adsorption (solid symbols) and desorption (open symbols) isotherms at 77 K for (a) (■, □) HZSM-5(560-P) and (◆, ◇) HZSM-5(560-E), (b) (■, □) HZSM-5(60-P) and (◆, ◇) HZSM-5(60-E) and (c) (■, □) HZSM-5(160-P) and (◆, ◇) HZSM-5(160-E).

The crystallinity level of the catalysts is shown in Table 5.2. Extruded catalysts have a high crystallinity level of 75 %, indicating the presence of the permanent binder in their structure. The XRD results of all H-ZSM-5 zeolites (with different Si/Al ratios) show that both the crystallinity and the structure remained intact after extrusion (Figure 5.2).

Table 5.2. Physico-chemical properties of powder (P) and extruded (E) HZSM-5 zeolites.

Si/Al ratio	Pore volume			Pore Size (nm) ^c	Average	Crystallinity (%) ^f	TPD-NH ₃					W/S ^h
	(cm ³ /g-cat)				particle		(μmol _{Ammonium} /g cat) ^g					
	Total ^c	Micro ^c	Meso ^d		size (nm) ^e		Total	Weak	Mid	Strong		
60 (P) ^a	0.172	0.125	0.047	7.6	263	100	598.5	400.1	29.6	168.8	2.37	
60 (E) ^b	0.32	0.14	0.18	9.23	429	75	510	311.7	20	178.3	1.75	
160 (P) ^a	0.179	0.127	0.052	4.89	503	100	292.3	158.7	14.9	119	1.3	
160 (E) ^b	0.31	0.15	0.16	9.21	681	75	223	111.8	8.9	102.4	1.1	
560 (P) ^a	0.169	0.125	0.044	5.5	1675	100	38.25	16.5	1.35	20.4	0.8	
560 (E) ^b	0.265	0.135	0.13	9.2	1907	75	20	8.3	0	11.7	0.7	

^a. Powder (P) and ^b. extrudate (E), ^c. micropore = t-plot method, ^d. $V_{\text{mesopore}} = V_{\text{total pore}} - V_{\text{micropore}}$, ^e. SEM, ^fXRD (zeolite–binder mixtures including 75%-25% dry mass), ^g. Concentration of acid sites per gram of catalyst derived from the TPD study of adsorbed Ammonium and ^h. Weak acidity/Strong Acidity

Particle growth after extrusion as well as agglomeration can be observed. Particle size of all the catalysts increases after the extrusion process (Table 5.2). This should increase proportionally with the agglomeration of the crystals between the zeolite and the permanent binder [43].

Table 5.2 also shows the total quantity of acid sites for each zeolite. Notice that the acidity of the extrudates decreases between 48 and 15 %, as compared to zeolites in powder form. This effect is also associated with the permanent binder used in the extrusion process. The binder generates mesopores in the catalyst through the catalyst dealumination, a tendency that was also confirmed by Al-Dughaiter et al. [42].

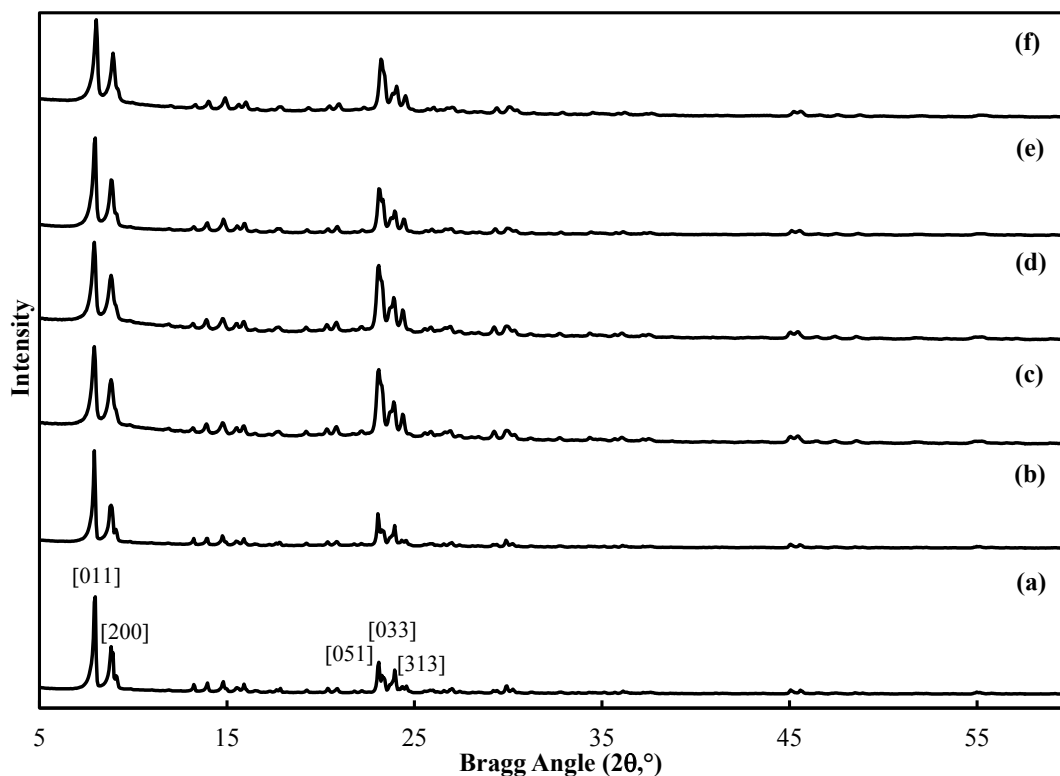


Figure 5.2 XRD spectra for the following zeolites: (a) ZSM5-560(P), (b) ZSM5-560(E), (c) ZSM5-60(P), (d) ZSM5-60(E), (e) ZSM5-160(P), ZSM5-160(E).

5.3.2. Catalytic test

In this work, methanol conversion was always of 100 %, explaining why its conversion is not reported and not discussed.

5.3.2.1. Acidity effect on the conversion of DME and methanol to propylene over HZSM-5 (Si/Al=60, 160, 560)

Table 5.3 shows the conversion of DME on HZSM-5 with different Si/Al ratios recorded after 300 minutes of TOS. It is noteworthy that the catalyst was not deactivated after 300 min of reaction and that all three catalysts showed high activity toward the conversion of DME. Results also show that DME conversion increases with the rising Si/Al ratio, thus with lower acidity (Table 5.2). It is clear here that the acidity of the catalyst plays an important role on DME conversion to hydrocarbons.

Table 5.3. Acidity influence on conversion of DME and products selectivity over HZSM-5 with different Si/Al ratio (60, 160, and 560)

Ratio influence Si/Al	DME Conv. (%)	Coke (wt. %)	Selectivity molar %								Ratio molar C ₃ =/ C ₂ =
			C ₂ =- C ₅ =	C ₂ = ^a	C ₃ = ^b	C ₄ = ^c	C ₅₊ = ^d	P ₅ + ^e	N ₅ ⁺ _f	A ^g	
60	83.2	4	84.68	38.69	41.63	2.46	1.90	12.5	0.60	2.30	1.10
160	96.2	3.8	87.99	20.03	58.91	6.75	2.30	8.20	1.60	2.22	2.90
560	97.2	1	87.90	22.30	55.20	8.10	2.30	6.90	1.90	3.24	2.50

^a. (C₂=) ethylene, ^b. (C₃=) propylene, ^c. (C₄=) n-butenes, ^d. (C₅₊=) high olefins, ^e. (P₅+) high paraffins, ^f. (N₅+) naphthenes, ^g. (A) Aromatics. **Reaction conditions:** 515°C, WHSV 15h⁻¹, 5% wt Methanol, 35% wt DME, and 60%wt H₂O, reaction time 300 minutes.

The amount of coke, determined after each run (300 minutes), is also reported in Table 5.3. The results show that the increasing Si/Al ratio has led to less coke formation. Therefore, it is obvious that a low Si/Al ratio (= higher acidity) favors the formation of coke and decreases the conversion of DME (Table 5.2). The use of a high Si/Al ratio ZSM-5 zeolite for DME conversion into hydrocarbons could play an important role in increasing the life span of the catalyst, since the main cause of deactivation for this reaction has been associated to coke formation.

Table 5.3 shows that all catalysts presented good activity for the production of olefins with high selectivity toward propylene. Higher propylene/ethylene (C₃=/C₂=) ratio was obtained with a catalyst Si/Al ratio of 160. Olefins selectivity decreased proportionally to the Si/Al ratio (from 160 to 60). However, selectivity towards olefins remained constant with an Si/Al ratio above 160. Propylene, butenes, and high olefins selectivity was higher with increasing Si/Al ratio, while ethylene selectivity was favored with the catalyst containing the lowest Si/Al ratio (60).

In the case of increased propylene selectivity, it is possible that the polymethylbenzenes intermediates formed inside the catalyst pores are favored by an increasing Si/Al ratio [44]. The consequence of this is a decrease in ethylene production with an increasing Si/Al ratio. Larger production of higher olefins could be explained by the presence of strong acid sites on

the ZSM-5. On this matter, it is well known that high olefins are formed through oligomerisation reaction, which are catalysed by strong acid sites [29, 45, 46]. Even if the total acidity decreases with the increasing Si/Al ratio, the strength of some acid sites (small amount) is decreased due to the presence of coke on the catalyst (Table 5.2) and, therefore, selectivity towards higher olefins increases. At the same time, paraffins selectivity decrease due to hydrogen transfer is not favorable with an increase of Si/Al and a decrease of strong acid sites (Table 5.2). The same assumption could be made to explain the increase of aromatics selectivity.

5.3.2.2. Influence of reaction time on conversion of DME and methanol to propylene over HZSM -5 (Si/Al= 560)

Table 5.4 presents DME conversion as a function of Time On Stream (TOS). DME conversion was very stable at 97% over 300 min of reaction, after which a slight decrease in DME conversion was observed over 2000 min (about 30h). This behavior indicates that the deactivation rate is very low ($k_d = 2.10^{-4} \text{ min}^{-1}$). However, this slight deactivation cannot be explained by coke formation, since the amount of coke formed on the pores is very stable (1% after 90 min of operation). This stability of coke formation could mainly be attributed to the presence of water in the feed [47, 48].

Table 5.4. Influence of reaction time on conversion of DME and products selectivity over HZSM-5 (Si/Al= 560)

TOS (min)	Conversion DME (%)	Coke (wt. %)	Selectivity molar %							Ratio molar	
			C ₂ = - C ₄ =	C ₂ = ^a	C ₃ = ^b	C ₄ = ^c	C ₅₊ = ^d	P ₅ + ^e	N ₅ + ^f	A ^g	C ₃ =/ C ₂ =
30	96.1	0.4	85.86	25.77	53.32	6.77	2.34	7.08	1.92	2.81	2.07
90	95.7	1	85.85	25.52	53.49	6.84	2.37	6.76	2.03	2.99	2.10
170	97.3	1	85.35	24.76	53.88	6.71	2.25	6.74	1.86	3.79	2.18
300	97.2	1	85.58	22.32	55.18	8.08	2.32	6.92	1.94	3.24	2.47
1400	92.7	1	82.69	14.98	58.88	8.83	3.63	7.93	2.62	3.12	3.93
2340	92.3	1	81.52	12.90	59.61	9.01	3.95	8.43	2.79	3.32	4.62

a. C₂= ethylene, ^b C₃= propylene, ^c C₄=n butenes, ^d C₅₊= high olefins, ^e P₅+ high paraffins, ^f

N₅+naphthenes, ^g A Aromatics. Reaction conditions: 515°C, WHSV 15h⁻¹, 5% wt Methanol, 35% wt DME, and 60%wt H₂O.

Table 5.4 shows that light olefins are the major products of the reaction with high selectivity towards propylene. Over a period of reaction time from 30 to 2400 min, selectivity to

propylene increases by 6.3 %, while ethylene decreases by 12.9 %, which could be justified by the lower acidity of the catalyst. However, it is well known that ethylene and propylene are the primary products of the reaction [10, 14, 47, 49, 50]. Their production have often been associated with the olefins synthesis pathway based on the hydrocarbon pool mechanism, where polymethylbenzene and/or methyl aromatics are responsible for ethylene and propylene formation on ZSM-5 zeolite. Therefore, ethylene production should be influenced by the intermediates formed. According to this explanation, the decreasing ethylene selectivity observed in this work could be due to a decrease of the amount of methyl aromatic intermediates formed during the TOS. Another explanation for increasing propylene selectivity could be the presence of mesopores in the catalyst (Table 5.2). Literature shows that mesoporosity could lead to an increase of the amount of products formed inside pores while favoring their diffusion outside the catalyst [14]. Propylene is very sensitive to the presence of mesopores on ZSM-5 zeolite. At the same time, selectivity for n-butenes (C_4^-) and higher olefins (C_{5+}^-) increase along with that of paraffins, naphthenes, and aromatics. The presence of strong acid sites on the catalyst could explain the selectivity increase towards olefins, paraffins, naphthenes, and aromatics. It is well known in the literature that cyclisation and hydrogen transfer reactions require strong acid sites and water [51].

5.3.2.3. *Effect of water content in the feed*

Increasing water content in the reaction medium from 0 to 60 % shows a slight influence on DME conversion, which decreased from 100 to 97.2 %, as showed Table 5.5. Such a behavior could be the result of a competition between DME and water molecules on the active sites of the catalyst. In this work, this competition was very limited because the DME conversion only decreased slightly in the water concentration range studied. Coke deposition, measured after 300 minutes of reaction, was reported as a function of water in the feed (see Table 5.5). Whatever the water content, the amount of coke remained stable at 1 %wt, which is correlated with results reported in Table 5.4. Results therefore show that the water content in the feed does not really impact on formation after 30 minutes on stream.

Table 5.5. Influence of water on conversion of DME and products selectivity over HZSM-5 (Si/Al= 560)

Starting reagent	Water content (wt. %)	Conv. DME (%)	Coke (wt. %)	Selectivity molar (%)								
				P ₁ -P ₄ ^a	C ₂ ^{=b}	C ₃ ^{=c}	C ₄ ^{=d}	C ₅₊ ^{=e}	P ₅ ^{+f}	N ₅ ^{+g}	A ^h	C ₂ ⁼ -C ₄ ⁼
DME	0	100	1	2.20	30.60	44.90	7.10	1.16	4.70	0.49	8.97	82.6
	10	100	1	1.30	20.00	56.60	8.20	1.70	6.20	0.76	5.30	84.8
	40	98.32	1	0.00	19.50	56.20	7.50	2.92	7.20	2.10	4.50	83.2
	60	97.20	1	0.00	22.30	55.20	8.10	2.32	6.92	1.94	3.24	85.6

a. P₁-P₄ light paraffins, ^b C₂⁼ ethylene, ^c C₃⁼ propylene, ^d C₄⁼ⁿ butenes, ^e C₅₊⁼ high olefins, ^f P₅⁺ high paraffins, ^g N₅⁺ naphthenes, ^h A Aromatics.

Reaction conditions: 515°C, WHSV 15h⁻¹, time reaction 300 minutes.

The products distribution from the conversion of DME on HZSM-5 (Si/Al=560) taken at 300 minutes of TOS is reported in Table 5.5. Low water content in the feed (0-10 %wt), led to the formation of light paraffins while increasing water content (40-60 %wt) led to no detection of light saturated paraffins. Such a phenomenon could be related to the increase of water content in the feed, inhibiting the strong acid sites responsible for hydrogen transfer, an effect that has been previously reported in literature [49].

When water content varies between 0-40 %wt H₂O, the formation of ethylene and aromatics decreases while the formation of propylene, butenes, higher olefins, paraffins, and naphthenes increases. It can also be seen that the total amount of light olefins (C₂⁼-C₄⁼) increases (Table 5.5). The concentrations of ethylene and aromatics decrease because of the water absorbed at the strong acid sites of the zeolite. These sites are responsible for the production of ethylene and the cyclodehydrogenation reactions (aromatics formation). Therefore, water content in the feed has an important influence on product distribution, especially in olefins and aromatics.

Increasing the water content in the feed from 40 to 60 %wt did not significantly affect the production of olefins, paraffins, and naphthenes. Aromatics showed a slight decrease due to the increasing water content which should lead to a decrease of the cyclodehydrogenation reaction as previously mentioned.

In order to determine the products formation route when using 40 to 60 %wt water in the feed, reactions with ethylene and propylene were performed over a HZSM-5 catalyst with a Si/Al ratio of 560, the results of which are summarized in Table 5.6. Using ethylene and a water mixture as a feed in the reactor under the same conditions and using the same catalyst led to no conversion, thus demonstrating that ethylene, once formed, will not tend to further react. It has been reported that ethylene reactivity occurs in the Brønsted acid sites of the zeolite [52-54], the same sites which are assumed to be used for water adsorption [55, 56]. Water molecules thus compete against ethylene for the catalyst acid sites, allowing to inhibit the ethylene side reactions.

Table 5.6. Water influence on conversion of ethylene and propylene and products selectivity over HZSM-5 (Si/Al= 560)

Starting reagent	Water content	Conversion (%)	Coke (wt. %)	Selectivity molar (%)							
	(wt. %)			P ₁ -P ₄ ^a	C ₂ ^{=b}	C ₃ ^{=c}	C ₄ ^{=d}	C ₅₊ ^{=e}	P ₅ ^{+f}	N ₅ ^{+g}	A ^h
C ₂ ⁼	40	0.00	0.5	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	60	0.00	0.1	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₃ ⁼	40	14.61	0.78	0.00	14.60	-	51.40	13.50	11.40	3.40	5.70
	60	5.61	0.75	0.00	0.00	-	53.30	0.00	0.00	0.00	46.70

a. P₁-P₄ light paraffins, ^b C₂⁼ ethylene, ^c C₃⁼ propylene, ^d C₄⁼ⁿ butenes, ^e C₅₊⁼ high olefins, ^f P₅⁺ high paraffins, ^g N₅⁺ naphthenes, ^h A Aromatics.

Reaction conditions: 515°C, WHSV 15h⁻¹, time reaction 300 minutes.

When propylene replaces ethylene in the feed, it was shown to be more reactive (see Table 5.6). One possible explanation is that propylene reactivity can be carried out both on Brønsted [57, 58] and Lewis acid sites [59]. However, propylene conversion is found to be low when water contents vary between 40 to 60 %wt, thus showing that water attenuates the capacity of acid sites to control olefins adsorption. This effect is in agreement with previous assumptions reported by Bolis et al. [60].

Table 5.6 shows products distribution of propylene transformation when in contact with water. Adding 40 %wt of water in the feed leads to the production of ethylene, butenes, high olefins, paraffins, naphthenes, and aromatics. This could be the result of side reactions of the

propylene such as oligomerisation/cracking, hydrogen transfer, and cyclisation, leading to an increase in the formation of these products. When propylene is combined with 60 % of water in the feed, only C₄= olefins and aromatics are detected. Butenes are mainly formed by ethylene oligomerisation/cracking, while aromatics are produced by cyclisation and hydrogen transfer reactions of paraffins and naphthenes. Therefore, in order to obtain high propylene selectivity, it is necessary to use a high water content.

It appears that coke deposition decreases with an increasing water content, using ethylene as starting material. However, this behavior is the result of the low reactivity of ethylene due to the presence of water (Table 5.6). In the case of propylene, coke deposition is similar. Therefore, it is confirmed that water content does not influence coke formation.

5.4. Conclusions

In this work, an extruded ZSM-5 zeolite was compared to its powder form and results showed an increase in selectivity towards propylene.

The Si/Al ratio was shown to have an effect on dimethyl ether conversion, products selectivity, and coke deposition. At higher Si/Al ratios, DME conversion and propylene selectivity increased, while coke deposition decreased. It was shown that oligomerisation, hydrogen transfer, cyclisation, and aromatisation reactions are strongly influenced by the acidity of the zeolites.

Experimental results indicated that the reaction time did not significantly impact products distribution. Introduction of water in ethylene and propylene reactions over H-ZSM-5 affected the products distribution since water induces a competition within the acid sites of the catalyst and should therefore favor different reactions while modifying product selectivity. It seems that water presence in stream facilitates products desorption, thus allowing a reduction of the aromatics content.

Acknowledgements

The authors are grateful to funders of the Industrial Research Chair on Cellulosic Ethanol and Biocommodities of the Université de Sherbrooke (Enerkem, Ethanol GreenField Quebec Inc, CRB Innovations and the Ministère de l'Énergie et des Ressources Naturelles du Québec (MERNQ)) as well as MITACS and EcoEI program Bio-065 project for providing the funding for Mrs Jennifer Lorena Gil Coba Ph.D work.

5.5. Liste de références

1. Jiang, G., Zhang, L., Zhao, Z., Zhou, X., Duan, A., Xu, C. and Gao, J. (2008). Highly effective P-modified HZSM-5 catalyst for the cracking of C4 alkanes to produce light olefins. *Applied Catalysis A: General*, 340, p. 176-182.
2. Phongswat, W., Netivorraksa, B., Suriye, K., Dokjampa, S., Praserttham, P. and Panpranot, J. (2012). Production of propylene from an unconventional metathesis of ethylene and 2-pentene over Re₂O₇/SiO₂-Al₂O₃ catalysts. *Journal Natural Gas Chemistry*, 21, p. 83-90.
3. Yan, H. and Le Van, M. (2010). Hybrid catalysts used in the Catalytic Steam Cracking process (CSC): Influence of the pore characteristics and the surface acidity properties of the ZSM-5 zeolite-based component on the overall catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, 375, p. 63-69.
4. Corma, A., Melo, F., Sauvanaud, L. and Ortega, F. (2005). Light cracked naphtha processing: Controlling chemistry for maximum propylene production. *Catalysis Today*, 107-108, p. 699-706.
5. Koempel, H. and Liebner, W., (2007). Lurgi's Methanol To Propylene (MTP®) Report on a successful commercialisation, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 167*. Fábio Noronha, Martin Schmal, and Falabella Sousa-Aguiar, Editors., Elsevier: Frankfurt an Main. p. 261-267.
6. Zhang, S., Gong, Y., Zhang, L., Liu, Y., Dou, T., Xu, J. and Deng, F. (2015). Hydrothermal treatment on ZSM-5 extrudates catalyst for methanol to propylene reaction: Finely tuning the acidic property. *Fuel Process Technology*, 129, p. 130-138.
7. Ren, T., Patel, M. and Blok, K. (2008). Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs. *Energy*, 33, p. 817-833.
8. Ren, T., Patel, M. and Blok, K. (2006). Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy*, 31, p. 425-451.
9. Keil, J. (1999). Review: Methanol-to-hydrocarbons: process technology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 29, p. 49-66.
10. Stocker, M. (1999). Review: Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. *Microporous and Mesoporous Materials*, 29, p. 3-48.
11. Marie-Rose, S., Perinet, A. and Lavoie, J., (2011). Conversion of non-homogeneous biomass to ultraclean syngas and catalytic conversion to ethanol, in *Biofuel's Engineering Process Technology*, M.A.D.S. Bernardes, Editor., InTech.
12. Galadima, A. and Muraza, O. (2015). From synthesis gas production to methanol synthesis and potential upgrade to gasoline range hydrocarbons: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 25, p. 303-316.
13. Zhao, T., Takemoto, T. and Tsubaki, N. (2006). Direct synthesis of propylene and light olefins from dimethyl ether catalyzed by modified H-ZSM-5. *Catalysis Communications*, 7, p. 647-650.
14. Mei, C., Wen, P., Liu, Z., Liu, H., Wang, Y., Yang, W., Xie, Z., Hua, W. and Gao, Z. (2008). Selective production of propylene from methanol: Mesoporosity development in high silica HZSM-5. *Journal of Catalysis*, 258, (1), p. 243-249.
15. Hu, S., Gong, Y., Xu, Q., Liu, X., Zhang, Q., Zhang, L. and Dou, T. (2012). Highly selective formation of propylene from methanol over high-silica EU-1 zeolite catalyst. *Catalysis Communications*, 28, p. 95-99.

16. Froment, G., Dehertog, W. and Marchi, A., (1992). Zeolite catalysis in the conversion of methanol into olefins, in *Catalysis, Vol. 9*. J.J. Spivey, Editor., RSC. p. 1-64.
17. Olah, G. (1981). Higher coordinate (hypercarbon containing) carbocations and their role in electrophilic reactions of hydrocarbons. *Pure and applied chemistry*, 53, p. 201-207.
18. Chang, C. and Silvestri, A. (1977). The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. *Journal of Catalysis*, 47, (2), p. 249-259.
19. Chang, (1983). *Hydrocarbons from Methanol*, Mobil Research and Development Corporation Central Research Division ed. New Jersey. 1-118.
20. Tian, P., Wei, Y., Ye, M. and Liu, Z. (2015). Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization. *ACS Catalysis*, 5, (3), p. 1922-1938.
21. Kagi, D. (1981). Mechanism of conversion of methanol over ZSM-5 catalyst. *Journal of Catalysis*, 69, (1), p. 242-243.
22. Dahl, I. and Kolboe, S. (1993). On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34. *Catalysis Letters*, 20, (3-4), p. 329-336.
23. Dahl, I. and Kolboe, S. (1994). On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34: I. Isotopic Labeling Studies of the Co-Reaction of Ethene and Methanol. *Journal of catalysis*, 149, (2), p. 458-464.
24. Dahl, I. and Kolboe, S. (1996). On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34: 2. Isotopic Labeling Studies of the Co-reaction of Propene and Methanol. *Journal of Catalysis*, 161, (1), p. 304-309.
25. Arstad, B. and Kolboe, S. (2001). Methanol-to-hydrocarbons reaction over SAPO-34. Molecules confined in the catalyst cavities at short time on stream. *Catalysis Letters*, 71, (3), p. 209-212.
26. Arstad, B. and Kolboe, S. (2001). The Reactivity of Molecules Trapped within the SAPO-34 Cavities in the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 123, (33), p. 8137-8138.
27. Haw, J., Song, W., Marcus, D. and Nicholas, J. (2003). The Mechanism of Methanol to Hydrocarbon Catalysis. *Accounts of Chemical research*, 36, (5), p. 317-326.
28. Wu, W., Guo, W., Xiao, W. and Luo, M. (2013). Methanol conversion to olefins (MTO) over H-ZSM-5: Evidence of product distribution governed by methanol conversion. *Fuel Process Technology* 108, p. 19-24.
29. Epelde, E., Gayubo, A., Olazar, M., Bilbao, J. and Aguayo, A. (2014). Modified HZSM-5 zeolites for intensifying propylene production in the transformation of 1-butene. *Chemical Engineering Journal*, 251, p. 80-91.
30. Jasra, R., Tyagi, B., Badheka, Y., Choudary, V. and Bhat, T. (2003). Effect of Clay Binder on Sorption and Catalytic Properties of Zeolite Pellets. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, p. 3263-3272.
31. Bhat, Y., Das, J. and Halgeri, A. (1995). Effect of extrusion and silylation of ZSM-5 on para selectivity of diethylbenzenes. *Applied catalysis A: General*, 122, p. 161-168.
32. Freiding, J., Patcas, F. and Kraushaar-Czarnetzki, B. (2007). Extrusion of zeolites: Properties of catalysts with a novel aluminium phosphate sintermatrix. *Applied Catalysis A: General*, 328, (2), p. 210-218.
33. Wan, V., (2007). *Methanol to olefins*. SRI Consulting: Menlo Park, California.
34. Xu, M., Lunsford, J., Goodman, D. and Bhattacharyya, A. (1997). Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 149, p. 289-301.

35. Osman, A., Abu-Dahrieh, J., Rooney, D., Halawy, S., Mohamed, M. and Abdelkader, A. (2012). Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, p. 307-315.
36. ASTM, (2011). *D5758 – 01. Standard Test Method for Determination of Relative Crystallinity of Zeolite ZSM-5 by X-Ray Diffraction*.
37. Coelho, A., Caeiro, G., Lemos, M., Lemos, F. and Ramôa, F. (2013). 1-Butene oligomerization over ZSM-5 zeolite: Part 1 – Effect of reaction conditions. *Fuel*, 111, p. 449-460.
38. Saito, A. and Foley, H. (1995). High-resolution nitrogen and argon adsorption on ZSM-5 zeolites: effects of cation exchange and Si/Al ratio. *Microporous Materials*, 3, p. 543-556.
39. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. and Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41, p. 207-219.
40. Groen, J., Peffer, L. and Perez-Ramirez, J. (2003). Review: Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60, p. 1-17.
41. Al-Dughaiter, A. and de Lasa, H. (2014). HZSM-5 Zeolites with Different SiO₂/Al₂O₃ Ratios. Characterization and NH₃ Desorption Kinetics. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 53, (40), p. 15303-15316.
42. Al-Dughaiter, A. and De Lasa, H. (2014). Neat dimethyl ether conversion to olefins (DTO) over HZSM-5: Effect of SiO₂/Al₂O₃ on porosity, surface chemistry, and reactivity. *Fuel*, 138, p. 52-64.
43. Michels, N., Mitchell, S. and Pérez-Ramírez, J. (2014). Effects of Binders on the Performance of Shaped Hierarchical MFI Zeolites in Methanol-to-Hydrocarbons. *ACS Catalysis*, 4, (8), p. 2409-2417.
44. Bjørgen, M., Olsbye, U. and Kolboe, S. (2003). Coke precursor formation and zeolite deactivation: mechanistic insights from hexamethylbenzene conversion. *Journal of Catalysis*, 215, (1), p. 30-44.
45. Rahimi, N. and Karimzadeh, R. (2011). Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. *Applied Catalysis A: General*, 398, p. 1-17.
46. Epelde, E., Aguayo, A., Olazar, M., Bilbao, J. and Gayubo, A. (2014). Modifications in the HZSM-5 zeolite for the selective transformation of ethylene into propylene. *Applied Catalysis A: General*, 479, p. 17-25.
47. Oudejans, C., Van Den Oosterkamp, F. and Van Bekkum, H. (1982). Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5 in the presence of water. *Applied Catalysis*, 3, p. 109-115.
48. Gayubo, A., Aguayo, A., Castilla, M., Moran, A. and Bilbao, J. (2004). Role of water in the kinetic modeling of methanol transformation into hydrocarbons on HZSM-5 zeolite. *Chemical Engineering Communications*, 191, p. 944-967.
49. Park, T. and Froment, G. (2001). Kinetic Modeling of the Methanol to Olefins Process. 1. Model Formulation. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 40, p. 4172-4186.
50. Forester, T. and Howe, R. (1987). In situ FTIR studies of methanol and dimethyl ether in ZSM-5. *Journal of the American Chemical Society*, 109, p. 5076-5082.
51. Marchi, A. and Froment, G. (1991). Catalytic conversion of methanol to light alkenes on SAPO molecular sieves. *Applied Catalysis*, 71, (1), p. 139-152.

52. Kustov, L., Borovkov, V. and Kazansky, V., (1984). Study of ethylene oligomerization on Bronsted and Lewis Acidic sites of zeolites using diffuse reflectance IR spectroscopy, in *Structure and Reactivity of Modified Zeolites*, P.A. Jacobs, et al., Editors., Elsevier: Amsterdam. p. 241-247.
53. Van den Berg, J., Wolthuizen, J. and Van Hooff, J. (1983). Reaction of small olefins on zeolite H-ZSM-5. A thermogravimetric study at low and intermediate temperatures. *Journal of Catalysis*, 80, (1), p. 139-144.
54. Liu, D., Cho, W., Kang, N., Lee, Y., Park, H., Shind, C. and Park, Y. (2014). Inter-conversion of light olefins on ZSM-5 in catalytic naphtha cracking condition. *CatalysisToday*, 226, p. 52-66.
55. Jungsuttiwong, S., Limtrakul, J. and Truong, T. (2005). Theoretical Study of Modes of Adsorption of Water Dimer on H-ZSM-5 and H-Faujasite Zeolites. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, p. 13342-13351.
56. Sazama, P., Tvaruzkova, Z., Jirglova, H. and Sobalik, Z., (2008). Water adsorption on high silica zeolites. Formation of hydroxonium ions and hydrogen-bonded adducts, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 147B*. Gédéon A, Massiani P, and Babonneau F, Editors., Elsevier. p. 821-824.
57. Hsia, C. and Bridger, R. (1996). Shape-Selective Oligomerization of Alkenes to Near-Linear Hydrocarbons by Zeolite Catalysis. *Journal of Catalysis*, 161, p. 687-693.
58. Spoto, G., Bordiga, S., Ricchiardi, G., Scarano, D., Zecchina, A. and Borello, E. (1994). IR Study of Ethene and Propene Oligomerization on H-ZSM-5: Hydrogen-bonded Precursor Formation, Initiation and Propagation Mechanisms and Structure of the Entrapped Oligomers. *Journal of the chemical society, faraday Transactions*, 90, (18), p. 2827-2835.
59. Skupińska, J. (1991). Oligomerization of α -Olefins to Higher Oligomers. *Chemical reviews*, 91, p. 613-648.
60. Bolis, V., Vedrin, J., van den Berg, J., Wolthuizen, J. and Derouane, E. (1980). Adsorption and Activation of Ethene by Zeolite-H-ZSM-5. *Journal of the Chemical society, Faraday transactions 1*, 76, p. 1606-1616.

6. Production des oléfines sur un catalyseur mésoporeux

La transformation sélective du DME en oléfines a été étudiée sur des catalyseurs mésoporeux de type MS41 car l'utilisation de ces matériaux pour la synthèse des oléfines est très peu documentée dans la littérature. Comme mentionnée précédemment dans la synthèse bibliographique, la MCM-41 est un catalyseur hydrophobe [1-4]. C'est pour cette raison que l'eau n'a pas été ajoutée dans l'alimentation lors de cette étude. Deux types de MCM-41 ont été utilisées, la première est une MCM-41 classique et l'autre une MCM-41 riche en aluminium (Al-MCM-41). Il est important de noter que ces deux catalyseurs n'ont pas été synthétisés ou modifiés au laboratoire, seule leur mise en forme (selon la méthode décrite dans la section 3.1.3) a été effectuée. Les résultats obtenus sur la MCM-41 seront présentés dans une première partie, suivie d'une comparaison de l'activité catalytique de la MCM-41 et de l'Al-MCM-41.

6.1. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

6.1.1. Adsorption de l'azote

Les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote de la MCM-41 et de la Al-MCM-41 sous forme de poudre (P) et d'extrudé (E) sont représentés à la Figure 6.1 (a et b). Les isothermes obtenues sont de type IV avec une étape d'hystérésis dans une pression relative (P/P°) comprise entre 0.2-0.45 et 0.2-0.4 respectivement. Les isothermes obtenues sont conformes à ce qui est décrit dans la littérature concernant la MCM-41, plus précisément pour des matériaux mésoporeux [4-6].

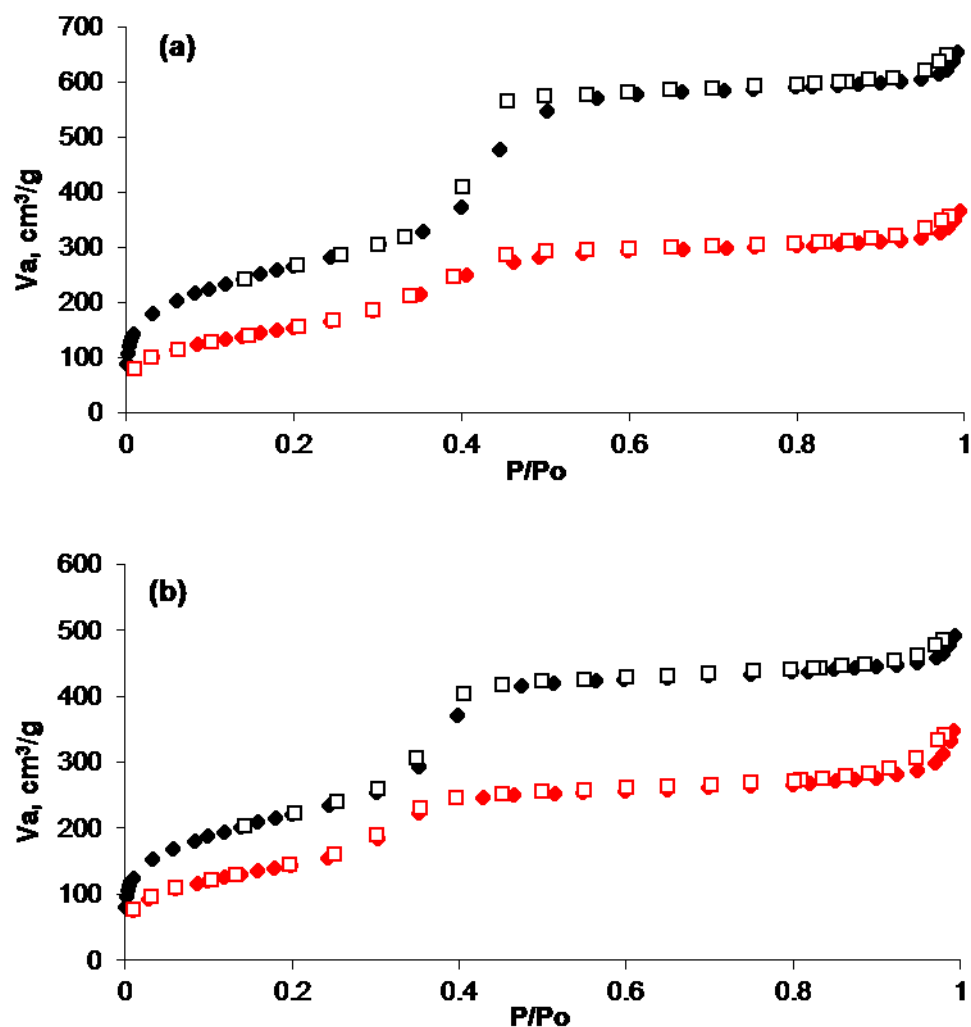


Figure 6.1 Isothermes d'adsorption de l'azote (symbole solide) et la désorption (symbole ouvert) à 77 K pour (a) (♦, □) la MCM-41 (P) et (♦, □) MCM-41(E), (b) (♦, □) l'Al-MCM-41(P) et (♦, □) Al-MCM-41(E).

L'analyse des isothermes d'adsorption de l'azote a permis de calculer la surface, le volume poreux total et la distribution du diamètre de pore des catalyseurs sous forme de poudre et extrudé (Tableau 6.1). La bentonite utilisée comme liant permanent a aussi été caractérisée.

Tableau 6.1 Propriétés physico-chimiques de la MCM-41 et de la Al-MCM-41 en poudre (P) et extrudées (E)

	Forme ^a	Surface (m ² /g _{catalyseur})	Volume total de poreux ^b (cm ³ /g _{catalyseur})	Taille moyenne des pores (nm) ^b
MCM-41	P	956.6	0.95	12.6
	E	765.7	0.70	47.1
AlMCM-41	P	798.6	0.71	12.6
	E	682.6	0.6	46.5
Bentonite	P	32.4	0.06	45.5

^a. Poudre (P) et extrudé (E), ^b. la méthode du t-plot

La comparaison des catalyseurs sous forme de poudre et extrudé montre qu'il y a une diminution de tous les paramètres calculés pour le catalyseur mis en forme à l'exception de la taille moyenne de pores. L'augmentation de la taille moyenne des pores serait due à la présence de bentonite dans la composition de l'extrudé (liant permanent). La bentonite boucherait partiellement une partie des canaux de la MCM-41 (en poudre et extrudée) entraînant ainsi une diminution du volume total des pores et aussi de la surface. L'augmentation de la taille des pores serait donc un artefact puisque ce paramètre ne peut être modifié par aucun agent lorsque la mise en forme a été utilisée. En fait, ce qui est mesuré est la distribution moyenne de pores de la bentonite comme le montre le Tableau 6.1. Le même phénomène est aussi visible sur la Al-MCM-41.

6.1.2. Diffraction de rayon X (DRX)

La structure cristalline des catalyseurs mésoporeux a été mesurée par diffraction des rayons X. La Figure 6.2 (a et c) montre que la MCM-41 et la Al-MCM-41 sous forme de poudre présentent les pics caractéristiques (100), (110), (200) et (210) de la phase mésoporeuse hexagonale en dessous de 5°. La présence de ces pics sur les diffractogrammes de la MCM-41 et de la Al-MCM-41 en poudre confirme donc la structure hexagonale du groupe spatial p6m. La Figure 6.2 (b et d) montre que seul le pic correspond aux indices de Miller (100) est présent sur le diffractogramme indiquant que la structure de matériau mésoporeux est conservée après de l'extrusion. Cependant, les pics correspondant aux indices de Miller (110) et (200) n'ont pas été observés sur le catalyseur mis en forme. Cet effet est attribué au faible ordre des canaux de pore après du processus de réticulation et de calcination. Ce comportement a été observé dans les travaux de Chen et al [1] et Huang et al [4]. En conclusion, la structure de la

MCM-41 a été conservée après le processus d'extrusion, cependant l'ordre des canaux est inférieur que le catalyseur en forme de poudre.

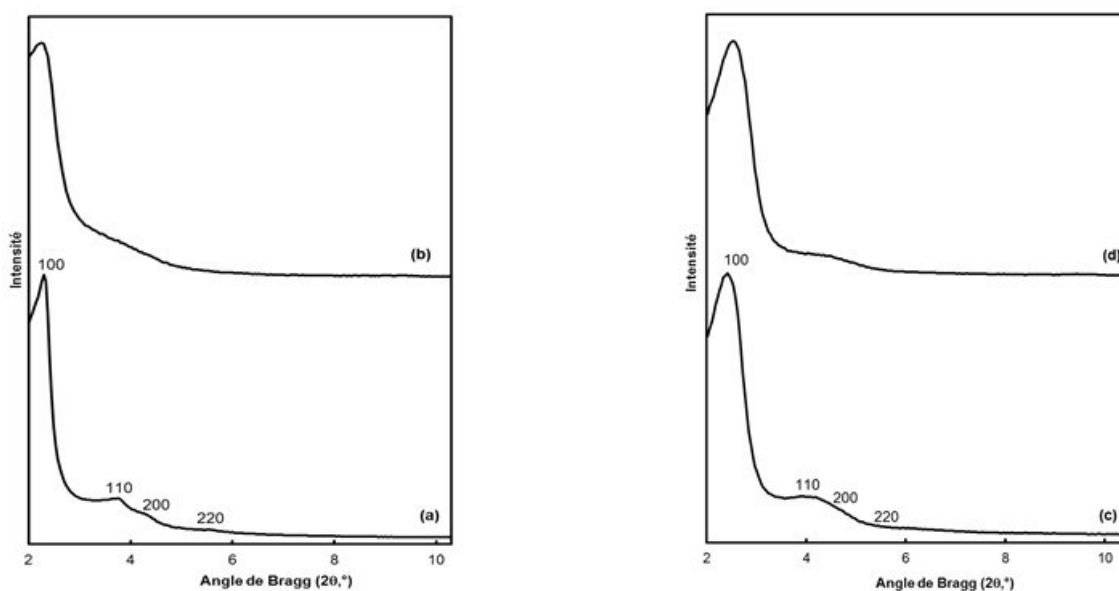


Figure 6.2. DRX des catalyseurs (a) MCM-41 en poudre, (b) MCMC-41 extrudé, (c) Al-MCM-41 poudre et (d) Al-MCM-41 extrudé.

Les résultats obtenus lors de l'analyse de DRX sont ainsi en corrélation avec ceux obtenus lors de l'adsorption de l'azote.

6.2. Résultats des tests catalytiques

6.2.1. Transformation du DME sur la MCM-41

Les catalyseurs sous forme de poudre (P) et extrudé (E) ont été utilisés pour évaluer la conversion du DME en oléfines légères à une température de 450 °C et une $WHSV$ de 50 h⁻¹. Dans ces conditions opératoires, on remarque que les deux catalyseurs présentent une faible activité catalytique (faible conversion du DME) comme le montre la Figure 6.3.

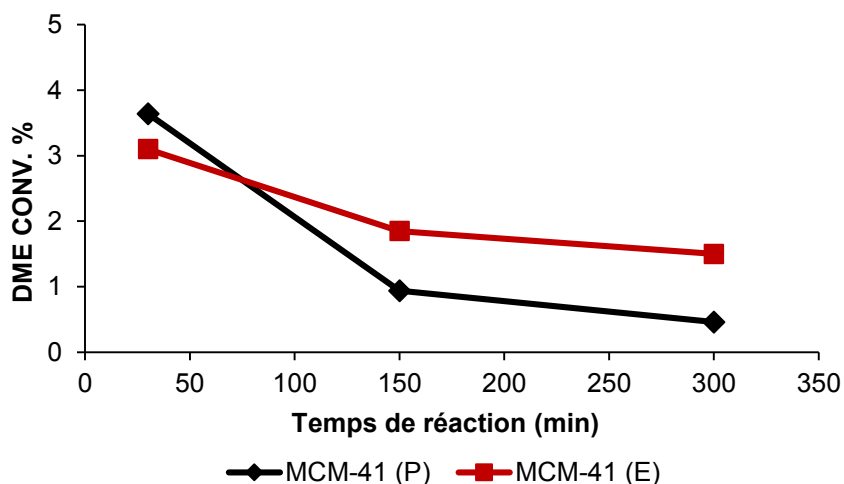


Figure 6.3 Conversion du DME en fonction du temps de réaction sur la MCM-41 sous forme de poudre (P) et extrudé (E). Conditions d'opération : 450 °C, 100 %V/V DME et WHSV de 50 h⁻¹.

Cette faible conversion s'expliquerait par la faible acidité des deux catalyseurs dans le cas de la MCM-41(P) (Tableau 6.2) et aussi un blocage partiel des canaux de la MCM-41(E) par la bentonite.

Tableau 6.2 Acidité totale de la MCM-41(P) et de la MCM-41 (E) mesurée par TPD-pyridine

	μmol/g-cat
MCM-41(P)	31
MCM-41(E)	21

On remarque que la MCM-41(P) présente une activité initiale (à 30 min) légèrement supérieure à celle de la MCM-41(E). De plus, quel que soit le catalyseur, la conversion du DME diminue au cours du temps pour atteindre à 300 min de réaction une conversion du DME de 0.46 % et 1.5 % sur la MCM-41(P) et MCM-41(E) respectivement. À partir des données de la Figure 6.3, la constante de désactivation des catalyseurs a été calculée (Figure 6.4).

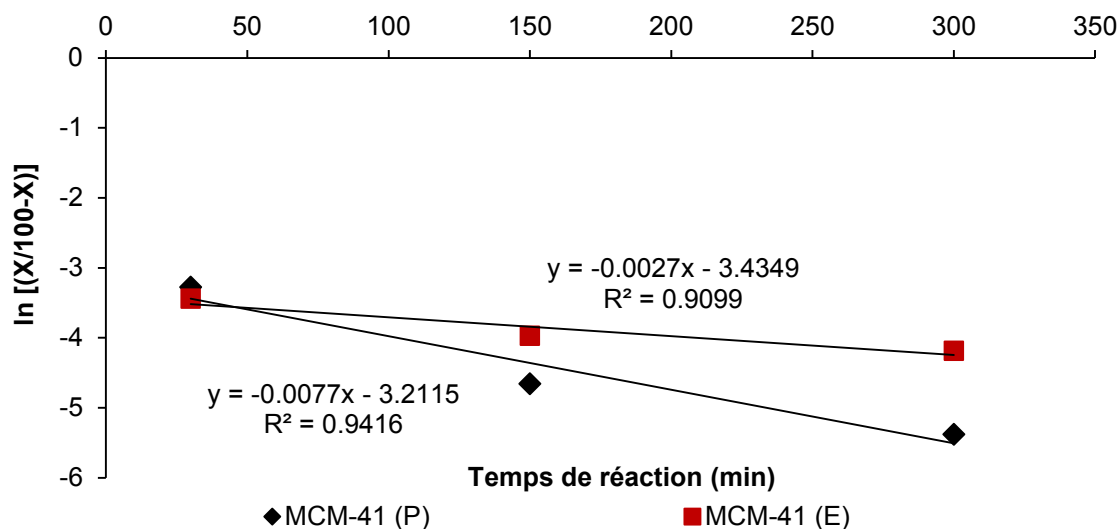


Figure 6.4 Détermination de la constante de désactivation (k_d) des catalyseurs

La constante de désactivation de la MCM-41(P) est plus élevée ($7,7 \times 10^{-3} \text{ min}$) que celle de la MCM-41(E) ($2,7 \times 10^{-3} \text{ min}$). Ce résultat n'est pas surprenant compte tenu des conversions des deux catalyseurs. Le catalyseur mis en forme est donc moins sensible à la désactivation à faible conversion dans nos conditions expérimentales, par conséquent la mise en forme du catalyseur semble avoir un impact positif sur le taux de désactivation.

Étant donné la sensibilité du catalyseur en poudre à la désactivation, seuls les résultats en utilisant la MCM-41 extrudée (E) seront présentés. Le coke formé bloque l'accès des sites acides au DME entraînant une diminution de la conversion au cours du temps. La quantité de coke formé à 30, 150 et 300 min de réaction est présentée à la Figure 6.5.

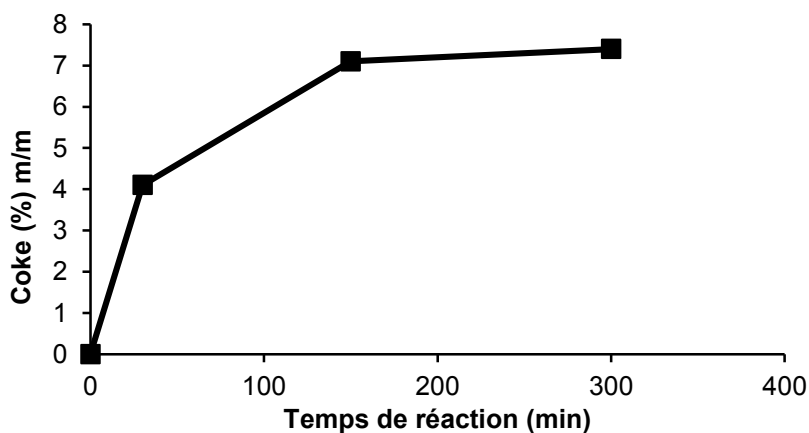


Figure 6.5 Quantité de coke formé en fonction du temps de réaction sur le catalyseur extrudé

La quantité maximale de coke formée sur le catalyseur a été observée pendant les 150 premières minutes de réaction. À partir de 150 min, la quantité de coke est quasi-stable, ce qui peut être corrélé à la conversion stable du DME entre 150 et 300 min de réaction (Figure 6.3). L'évolution du volume poreux total en fonction du temps de réaction est représentée à la Figure 6.6 et montre une faible diminution du volume poreux total entre 0 et 30 min.

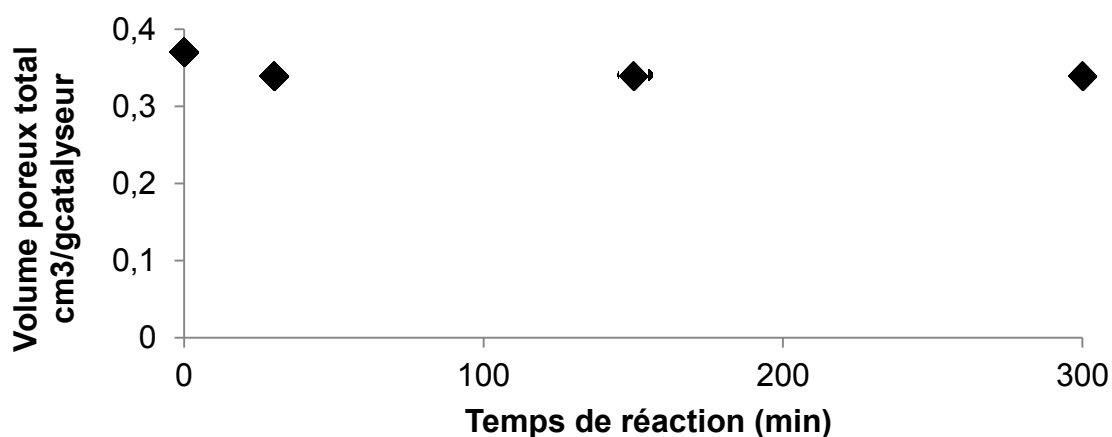


Figure 6.6 Évolution du volume poreux total de la MCM-41 (E) en fonction du temps

Cette diminution montre que seulement 10% du volume poreux total est occupé par le 4.1% de coke. À partir de 30 min de réaction, le volume poreux total se stabilise à $0.34 \text{ cm}^3/\text{g-cat}$, malgré à l'augmentation du pourcentage de coke. Il est donc envisageable que le coke ne soit pas seulement à l'intérieur des canaux de la MCM-41(E). C'est pour cette raison que l'évolution de la surface BET en fonction du temps de réaction a été déterminée et elle est présentée à la Figure 6.7.

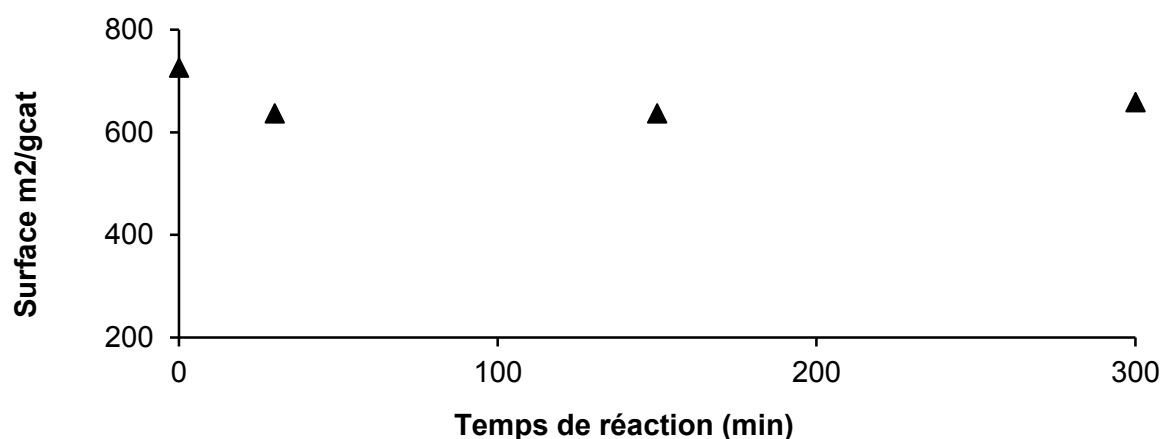


Figure 6.7 Évolution de la surface BET de la MCM-41(E) en fonction du temps

Entre 0 et 30 min de réaction, une diminution de la surface de BET de l'ordre de 12% est observée, avant d'atteindre un quasi-plateau à 643 m²/g-cat en moyenne. Cette diminution de la surface indique aussi que le coke formé au cours de la réaction se dépose aussi sur la surface externe du catalyseur.

En conclusion, le coke formé au cours de la réaction se dépose aussi bien dans les canaux que sur la surface de la MCM-41(E). En plus le réordonnement de la structure de la MCM-41 lors de la mise en forme n'affecte pas l'activité catalytique, mais au contraire aurait un effet positif sur le taux de désactivation du catalyseur.

La sélectivité des produits de la réaction sur la MCM-41 (E) est présentée au Tableau 6.3.

Tableau 6.3 Sélectivité des produits de la réaction de la conversion du DME en oléfines en fonction du temps de réaction.

Catalyseur	TOS (min)	Sélectivité molaire, %		
		C ₂ ^{=a}	C ₃ ^{=b}	A ^c
MCM-41 (E)	30	54	7.7	38.3
	150	100	ND	ND
	300	100	ND	ND

ND : non détecté, a= éthylène, b= propylène, c= aromatiques. Conditions d'opération : 450 °C, 100 %V/V DME et WHSV de 50 h⁻¹

Dans les conditions opératoires utilisées, les résultats ont montré que la réaction est très sélective en éthylène et que la production de propylène et d'aromatiques s'effectue pendant les 30 premières minutes de réaction. Après 150 min de réaction, la réaction est totalement sélective en éthylène alors que la conversion du DME est très faible (1,5% à 300 min) et la teneur en coke est de 7,4% (massique). Ce résultat est assez surprenant, et a conduit à se poser la question sur le rôle du coke sur la sélectivité en éthylène. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce résultat :

- La première hypothèse est que le dépôt de coke formé dans les canaux et sur la surface externe de la MCM-41(E) créerait une sélectivité de forme favorable à l'éthylène. Le coke bloquerait les sites acides non favorables aux intermédiaires conduisant à la formation de l'éthylène. Cette hypothèse repose sur le mécanisme « *hydrocarbon pool* » couplé à la sélectivité de forme du catalyseur.

- La seconde hypothèse est que le coke formé jouerait un rôle actif dans la formation de l'éthylène, agissant ainsi comme co-catalyseur. Selon cette hypothèse, la formation d'éthylène se ferait par un mécanisme radicalaire. La présence de radicaux libres sur la ZSM-5 utilisés comme catalyseur pour la transformation du DME en hydrocarbures a été rapportée dans la littérature [7, 8]. Dans ces études, les auteurs ont proposé que ces radicaux libres joueraient un rôle dans la transformation du DME/méthanol.

6.2.2. Analyse comparative de la MCM-41 (E) et de l'Al-MCM-41 (E)

La Al-MCM-41 (E) a aussi été utilisée comme catalyseur pour la transformation du DME à oléfines, en utilisant les mêmes conditions d'opération que la MCM-41 ($450\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 50h^{-1}). Comme pour ce dernier, la Al-MCM-41 (E) se désactive au cours du temps, cependant, l'activité initiale de la Al-MCM-41 (E) est beaucoup plus importante. Tel que le démontre la Figure 6.8. En effet, la conversion du DME à 30 min de réaction est de 66 % sur la Al-MCM-41 (E) contre 4 % sur la MCM-41 (E).

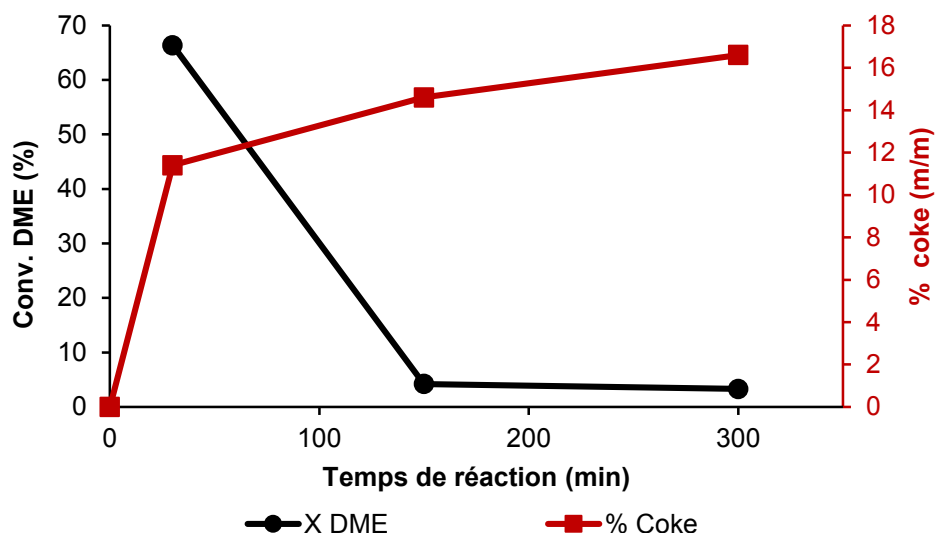


Figure 6.8 Conversion du DME et quantité de coke déposé sur le catalyseur Al-MCM-41 en fonction du temps.

La forte activité initiale de la Al-MCM-41 (E) est principalement due à la concentration en sites acides laquelle est plus importante sur la Al-MCM-41 (E) que sur la MCM-41(E) comme la montre le Tableau 6.4.

Tableau 6.4 Acidité totale de la MCM-41 (E) et de l'Al-MCM-41 (E) mesurée par TPD-pyridine

	$\mu\text{mol/g-cat}$
MCM-41(E)	21
Al-MCM-41(E)	26

Après 30 min de réaction, la conversion du DME diminue rapidement pour atteindre 4,22 % à 150 min (Figure 6.8). La constante de désactivation de la Al-MCM-41 (E) dans les présentes conditions expérimentales est de $1,45 \times 10^{-2}$ min, soit beaucoup plus importante que la MCM-41 (E) qui est de $2,7 \times 10^{-3}$ min. La désactivation du catalyseur est aussi due à la formation de coke. La quantité de coke formé au cours du temps sur la Al-MCM-41 est aussi plus importante que sur la MCM-41 (E). À 30 min de réaction, la teneur en coke est de 12 % (massique) sur la Al-MCM-41 (E) contre 4 % sur la MCM-41 (E) (Figure 6.8). La forte acidité de la Al-MCM-41 explique pourquoi de plus grandes quantités de coke sont mesurées.

L'évolution de la surface et du volume poreux total en fonction du temps de réaction montre une diminution constante de ces deux paramètres (Figure 6.9). La surface et du volume mésoporeux total ont diminué 30 % environ. Ceci indique que les molécules de coke formées se retrouvent aussi bien dans les canaux droits du catalyseur que sur la surface.

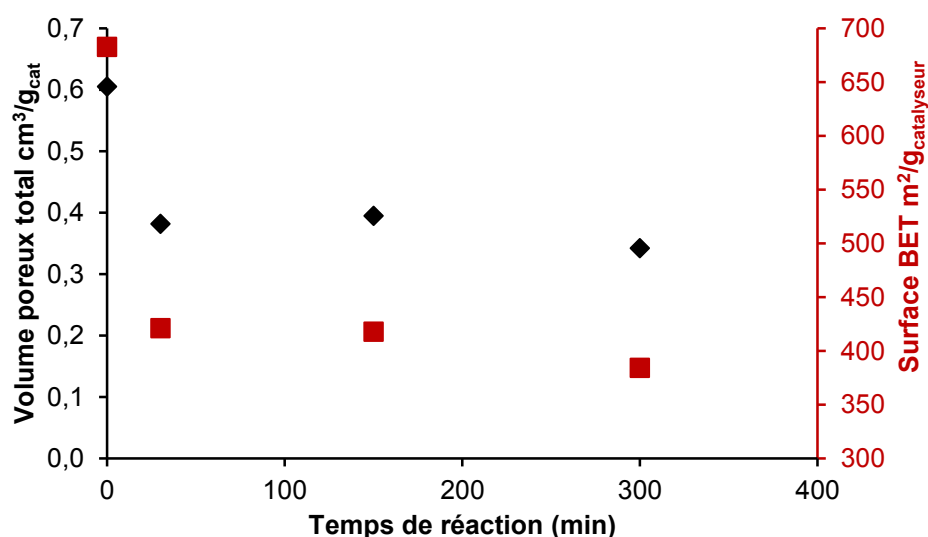


Figure 6.9 Evolution du volume poreux (♦) et de la surface BET (■) de l'Al-MCM-41(E) en fonction du temps de réaction

La sélectivité des produits de la réaction obtenue sur la Al-MCM-41 (E) à une température de 450 °C et une de *WHSV* de 50 h⁻¹ a été reportée au Tableau 6.5.

Tableau 6.5 Conversion du DME en oléfines sur la Al-MCM-41

Catalyseur	TOS (min)	Sélectivité molaire %						
		C ₂ ^{=a}	C ₃ ^{=b}	C ₄ ^{=c}	C ₅₊ ^{=d}	P ^e	N ^f	A ^g
Al-MCM-41 (E)	30	46.5	22.3	6	7.8	9.6	3	4.9
	150	100	-	-	-	-	-	-
	300	100	-	-	-	-	-	-

^a C₂= éthylène, ^b C₃= propylène, ^c C₄= n-butènes, ^d C₅₊= oléfines supérieures, ^e P paraffines, ^f N₅₊ naphthènes, ^g Aromatiques.

Dans les conditions opératoires utilisées, les résultats montrent que la réaction est aussi très sélective en éthylène. En plus que la formation de propylène et d'aromatiques s'effectue pendant les 30 premières minutes de réaction. À partir de 150 min de réaction, la réaction est totalement sélective en éthylène alors que la conversion du DME est faible et que la teneur en coke est assez importante. La Al-MCM-41 a un comportement similaire à celui de la MCM-41, par conséquent les hypothèses émises pour la MCM-41 sont aussi valables pour l'Al-MCM-41.

6.3. Conclusion

La MCM-41 et la Al-MCM-41 extrudées ont été utilisées comme catalyseur pour la transformation du DME en oléfines. La mise en forme du catalyseur entraîne un réarrangement des canaux sans pour autant provoquer un effondrement de la structure. Ce réarrangement ne semble pas affecter l'activité catalytique des deux catalyseurs dans les conditions opératoires utilisées. La Al-MCM-41 présente un taux de désactivation très important comparativement à la MCM-41. La désactivation des deux catalyseurs est principalement due à la formation du coke dans les canaux et aussi sur la surface du catalyseur. Les deux catalyseurs mésoporeux présentent des très faibles conversions, cependant, ils sont très sélectifs en éthylène.

6.4. Liste de références

1. Chen, C., Xiao, S. and Davis, M. (1995). Studies on ordered mesoporous materials III. Comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite. *Microporous Materials*, 4, p. 1-20.
2. Wang, G., Wang, Y., Liu, Y., Liu, Z., Guo, Y., Liu, G., Yang, Z., Xu, M. and Wang, L. (2009). Synthesis of highly regular mesoporous Al-MCM-41 from metakaolin. *Applied Clay Science*, 44, (1-2), p. 185-188.
3. Kleestorfer, K., Vinek, H. and Jentys, A. (2001). Structure simulation of MCM-41 type materials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 166, p. 53-57.
4. Huang, L., Xiao, H. and Ni, Y. (2004). Cationic MCM-41: synthesis, characterization and sorption behavior towards aromatic compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 247, (1-3), p. 129-136.
5. Wojcieszak, R. (2004). Nickel containing MCM-41 and AlMCM-41 mesoporous molecular sieves Characteristics and activity in the hydrogenation of benzene. *Applied Catalysis A: General*, 268, (1-2), p. 241-253.
6. Lewandowska, A., Monteverdi, S., Bettahar, M. and M., Z. (2002). MCM-41 mesoporous molecular sieves supported nickel—physico-chemical properties and catalytic activity in hydrogenation of benzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 188, p. 85-95.
7. Clarke, J., Darcy, R., Hegarty, B., O'Donoghue, E., Amir-Ebrahimi, V. and Rooney, J. (1986). Free radicals in dimethyl ether on H-ZSM-5 zeolite. A novel dimension of heterogeneous catalysis. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (5), p. 425-426.
8. Madeira, F., Gnep, N., Magnoux, P., Vezin, H., Maury, S. and Cadran, N. (2010). Mechanistic insights on the ethanol transformation into hydrocarbons over HZSM-5 zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 161, (3), p. 403-408.

7. Conclusions

L'objectif de cette thèse était d'étudier la transformation sélective d'un mélange composé de DME, de méthanol et d'eau en propylène en utilisant des zéolithes acides comme catalyseurs. L'originalité de ce travail consiste à utiliser des catalyseurs mis en forme (extrudé) pour la réaction MTP.

Cette étude a commencé par une étude paramétrique afin de comprendre l'influence de la température, de la WHSV et de la composition du mélange réactionnel le tout en utilisant la zéolithe ZSM-5 (rapport Si/Al de 560) comme catalyseur. Le tout a permis dans un premier temps d'identifier les conditions optimales pour la synthèse du propylène. Les résultats obtenus au cours de cette étude paramétrique ont permis de conclure que la formation de propylène est plus favorable à haute température (515 °C) et avec une WHSV de 15 h⁻¹. Dans ces conditions opératoires, la composition du mélange réactionnel optimal est la suivante de 5 % de méthanol, 35 % de DME et 60 % d'eau. Lors de cette étude paramétrique et indépendamment des conditions opératoires, aucun phénomène de désactivation n'a été observé. Autre observation de l'analyse provenant de l'étude paramétrique est l'influence de la composition d'alimentation, plus particulièrement la teneur en méthanol et en eau. Ces derniers ont une influence sur la sélectivité en oléfines. Les résultats obtenus montrent qu'une faible concentration de méthanol (5 %) et une forte concentration en eau (60 %) dans l'alimentation augmentent la sélectivité en oléfines. De plus, l'influence de la teneur en eau a montré qu'une forte teneur en eau entraîne une diminution de la formation de coke dans les pores de la zéolithe et par conséquent, augmente la durée de vie du catalyseur.

Les résultats obtenus sur l'influence de la WHSV lors de l'étude paramétrique ont montré que le principal effet de ce paramètre est sur la réaction de transfert d'hydrogène, qui est la responsable de la transformation des oléfines en paraffines. Une diminution de la sélectivité en oléfines et en naphthènes a été observée alors que la sélectivité en aromatiques et paraffines a augmenté dans l'intervalle de WHSV étudié (15-52 h⁻¹). Ce résultat indique que les paraffines et les aromatiques sont des produits secondaires de la réaction. Cette observation nous a

permis de proposer un schéma de réaction de la transformation du mélange DME, méthanol et eau.



L'influence de l'acidité a été étudiée, en faisant varier le rapport Si/Al de la zéolithe ZSM-5 entre 60 et 560. Les résultats montrent que sur la zéolithe avec un rapport Si/Al élevé (560) (la moins acide), la sélectivité en propylène et la conversion du DME augmentent tandis que la formation de coke diminue. En plus que les réactions secondaires telles que l'oligomérisation, le transfert d'hydrogène, la cyclisation et l'aromatisation sont fortement influencées par l'acidité du catalyseur, mais aussi par la présence de l'eau dans l'alimentation. L'eau s'adsorberait sur les sites acides forts capables de catalyser les réactions précédentes, donc elle joue un double effet inhibiteur : sur la formation de coke et aussi sur la formation de sous-produits.

L'utilisation d'un catalyseur mésoporeux tel que la MCM-41 pour la transformation du DME en oléfines a été étudiée. Les résultats ont montré que la MCM-41 présente une faible activité catalytique (faible conversion du DME) à une température de 450 °C et une WHSV de 50 h⁻¹. Cette faible activité est attribuée à la formation de coke qui bloque l'accès du DME aux sites acides. Ce blocage a été confirmé par les résultats de caractérisation montrant que le coke est déposé à l'intérieur des canaux ainsi que sur la surface de la MCM-41.

Aussi dans le cadre de cette étude, l'influence de l'acidité sur la production d'oléfines à partir du DME a été évaluée en considérant deux types de MCM-41. La première était une MCM-41 classique et l'autre, une MCM-41 riche en aluminium (Al-MCM-41). Il est intéressant de noter que l'activité initiale et la quantité de coke sont beaucoup plus importantes sur la Al-MCM-41 (E) que sur la MCM-41 (E) dans les conditions opératoires utilisées. Ceci s'explique par la concentration en sites acides plus importante sur la Al-MCM-41 (E) que sur la MCM-41 (E). Malgré la faible activité catalytique de ces deux catalyseurs après quelques minutes de réaction (30 min), on remarque que la réaction est très sélective en éthylène sur les deux

catalyseurs. Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer ce résultat. La première hypothèse est que le dépôt de coke formé dans les canaux et sur la surface externe de la MCM-41 (E) créerait une sélectivité de forme favorable à l'éthylène. Le coke bloquerait les sites acides non favorables aux intermédiaires conduisant à la formation de l'éthylène. Cette hypothèse repose sur un mécanisme « *hydrocarbon pool* » couplé à la sélectivité de forme du catalyseur. La seconde hypothèse est que le coke formé jouerait un rôle actif dans la formation de l'éthylène agissant ainsi comme co-catalyseur. Dans cette hypothèse, la formation d'éthylène se ferait par un mécanisme radicalaire.

Annexe A - Mécanismes de réaction

Mécanisme d'ylure oxonium : Van den Berg *et al.* [1] ont été les premiers à proposer ce type de mécanisme. Ces auteurs considèrent les étapes suivantes dans la formation de la première liaison C-C (Figure A.1.).

1. Formation d'un ion diméthylloxonium (DMO) par protonation du DME, puis l'alkylation de DMO (étape 1) pour donner l'ion triméthylloxonium (TMO).
2. Déprotonation de TMO par le site basique conjugué de la zéolithe (étape 2).
3. Réarrangement intramoléculaire de Stevens (étape 3) de TMO pour former les ions éthylméthylloxonium, qui vont conduire finalement à l'éthylène.

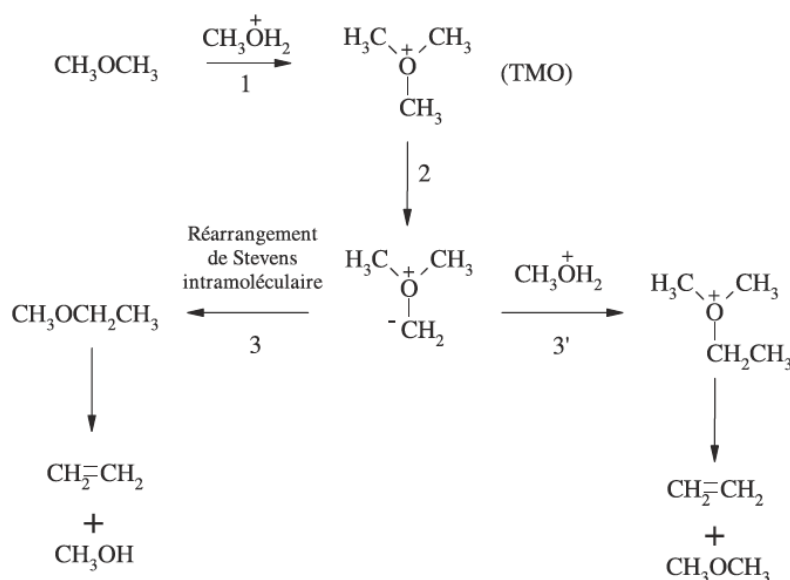


Figure A. 1. Formation de la première liaison C-C par l'ion oxonium [2].

Toutefois, selon Olah *et al.* [3] l'étape 3 serait plutôt la méthylation intermoléculaire de l'ylure par des espèces méthylloxonium (étape 3', Figure A.1.).

De nombreuses expériences ont été réalisées pour confirmer l'existence des ylures d'oxonium, la probabilité du réarrangement de Stevens ou encore la capacité des zéolithes à extraire un proton oxonium, mais aucune conclusion n'a pu être établie.

Mécanisme par l'ion carbénium : La formation d'hydrocarbures à partir de méthanol peut être formellement regardée comme une élimination 1,1-(α) d'eau avec la formation d'espèces très réactives : CH_2 qui se combinent entre eux pour former des alcènes. La déshydratation de

diradicaux carbènes et leur combinaison ont été proposées par Venuto et Landis [4] (Figure A.2.).

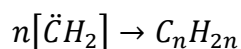
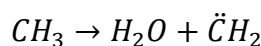


Figure A.2. Formation d'hydrocarbures à travers d'un mécanisme par l'ion carbénium

Selon Chang *et al.*[5], le couplage direct de ces carbènes très réactifs est beaucoup moins probable que leur insertion dans une liaison C-H dans le méthanol ou le DME. Un mécanisme de transfert concerté d'un méthylène entre deux molécules d'alcool (ou d'éther) est proposé (Figure A.3.).

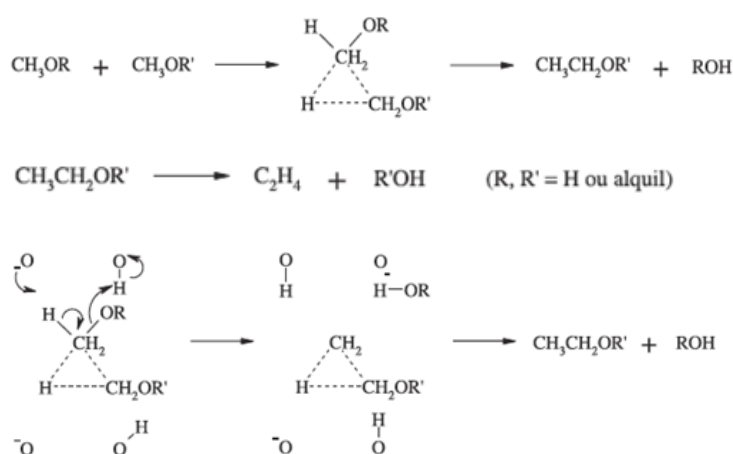


Figure A.3. Mécanisme de transfert concerté d'un méthylène entre deux molécules d'alcool

Ce mécanisme demande la participation simultanée de deux paires de sites acido-basiques.

Aucune évidence expérimentale de l'intervention d'un carbène dans la formation de la première liaison C-C n'a jusqu'alors été obtenue, et ceci en dépit de la diversité des expériences réalisées : l'utilisation du diazométhane comme source de carbènes [6], réaction du méthanol en présence d'hydrogène [7] ou du méthanol marqué isotopiquement en présence de propane [8].

Le mécanisme de carbocation : Selon Ono *et al.* [9], les groupes méthoxylés de la surface pourraient être considérés comme des carbocations méthyles libres. La substitution

électrophile de ces carbocations sur une liaison C-H du méthanol ou du DME permettrait d'obtenir un éthyl éther aisément transformé en éthylène (Réaction 1):



Ce mécanisme est analogue à celui proposé pour la transformation des alcanes en milieu superacide ou encore sur zéolithe à des températures élevées. Cependant, il est important de noter qu'en raison de la grande basicité des oxygènes du méthanol et du DME, la méthylation des ions diméthyle et triméthylloxonium est beaucoup plus probable, ce qui est confirmé d'ailleurs par d'autres auteurs [10].

Le mécanisme concerté qui ne fait pas intervenir de carbocations méthyles libres semble d'être le plus probable (Figure A.4.) et il a été proposé par Kaeding *et al.* [11] :

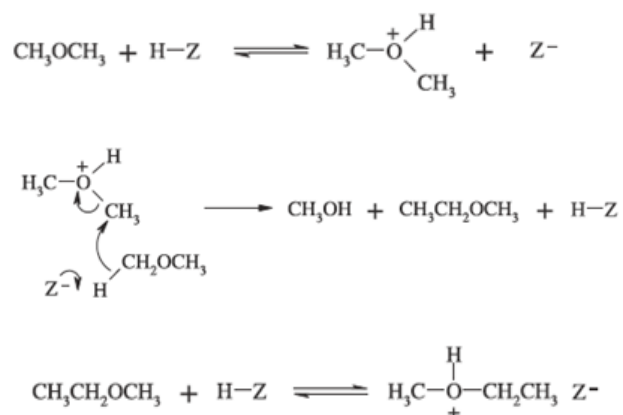


Figure A.4. Mécanisme carbocationique

Mécanisme passant par des radicaux libres : Zatorsky *et al.* [12], ont présenté un mécanisme radicalaire pour la transformation du méthanol en hydrocarbures sur la mordenite sans toutefois apporter de preuves expérimentales. Cependant, Clarke *et al.* [13] ont détecté par résonance paramagnétique électronique (RPE) des radicaux libres lors de la transformation du DME sur HZSM-5. Ils proposent que ceux-ci soient formés sur des centres paramagnétiques de la zéolithe et que la première liaison C-C résulte du couplage direct de deux radicaux. La présence de centres paramagnétiques sur la zéolithe HZSM-5 et sur le dépôt de coke [13] a été mise en évidence par RPE (Figure A.5.).

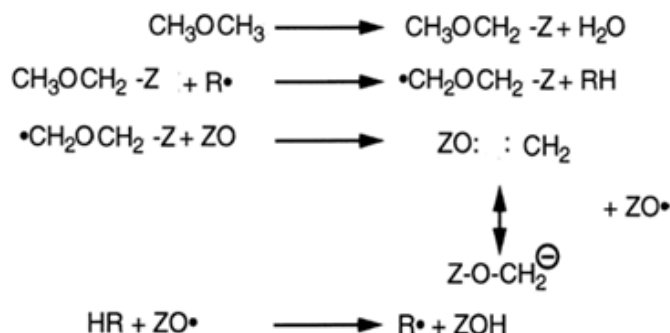


Figure A.5. Mécanisme des radicaux libres [2].

Liste de references-Annexe A

1. van den Berg, J., Wolthuizen, J. and van Hooft, J. (1980). in *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites*. Naples, Italy.
2. Stocker, M. (1999). Review: Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. *Microporous and Mesoporous Materials*, 29, p. 3-48.
3. Olah, G. (1981). Higher coordinate (hypercarbon containing) carbocations and their role in electrophilic reactions of hydrocarbons. *Pure and Applied Chemistry*, 53, p. 201-207.
4. Venuto, P. and Landis, P., (1968). Organic Catalysis over Crystalline Aluminosilicates, in *Advances in Catalysis, Vol. 18*. H.P. D.D. Eley and B.W. Paul, Editors., Academic Press. p. 259-371.
5. Chang, C. and Silvestri, A. (1977). The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. *Journal of Catalysis*, 47, (2), p. 249-259.
6. Lee, C. and Wu, M. (1985). Reaction of carbenoid species diazomethane decomposition over zeolite ZSM-5. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (5), p. 250-252.
7. Hutchings, G., Hunter, R., Pickl, W. and van Rensburg, L., (1988). Hydrocarbon Formation From Methanol Using WO₃/Al₂O₃ and Zeolite ZSM-5 Catalyst: A Mechanistic Study, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 36*. D.M. Bibby, et al., Editors., Elsevier. p. 183-187.
8. Chang, C. and Chu, C. (1982). On the mechanism of hydrocarbon formation from methanol over zeolite catalysts: Evidence for carbene intermediacy. *Journal of Catalysis*, 74, (1), p. 203-206.
9. Ono, Y. and Mori, T. (1981). Mechanism of methanol conversion into hydrocarbons over ZSM-5 zeolite. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 77, (9), p. 2209-2221.
10. Hartz, N., Rasul, G. and Olah, G. (1993). Chemistry in superacids. 10. Role of oxonium, sulfonium, and carboxonium dications in superacid-catalyzed reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 115, (4), p. 1277-1285.
11. Kaeding, W. and Butter, S. (1980). Production of chemicals from methanol. *Journal of Catalysis*, 61, (1), p. 155-164.
12. Zatorski, W. and Krzyzanowski, S. (1978). *Acta Chimica Sinica*, 29, p. 347.
13. Batmanian, S., Clark, D., Dwyer, J., Hinchcliffe, A., Ashton, A., Fitch, F. and Machado, F., (1985). Acidity In Zeolites, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 20*. B. Imelik, et al., Editors., Elsevier. p. 101-109.

Annexe B - Temps de rétention

L'identification des composés a été assignée de 1 à 17.

	Composés	Temps		Composés	Temps		Composés	Temps
1	Éthylène	10.117	7	Pentènes	10.387- 10.460	13	Naphtènes carbones	7 11.523- 11.620
2	Propylène	10.160	8	Hexanes	10.517	14	Aromatiques carbones	7 11.703- 13.234
3	DME	10.213	9	Hexènes	10.623	15	Aromatiques carbones	8 13.543- 15.128
4	Butanes	10.267	10	Naphtènes 6 carbones	10.683	16	Aromatiques carbones	9 16.098- 18.656
5	Butènes	10.287- 10.327	11	Heptanes	10.753- 11.093	17	Aromatiques carbones	10 18.967- 20.785
6	Pentanes	10.363	12	Heptènes	11.233- 11.310			

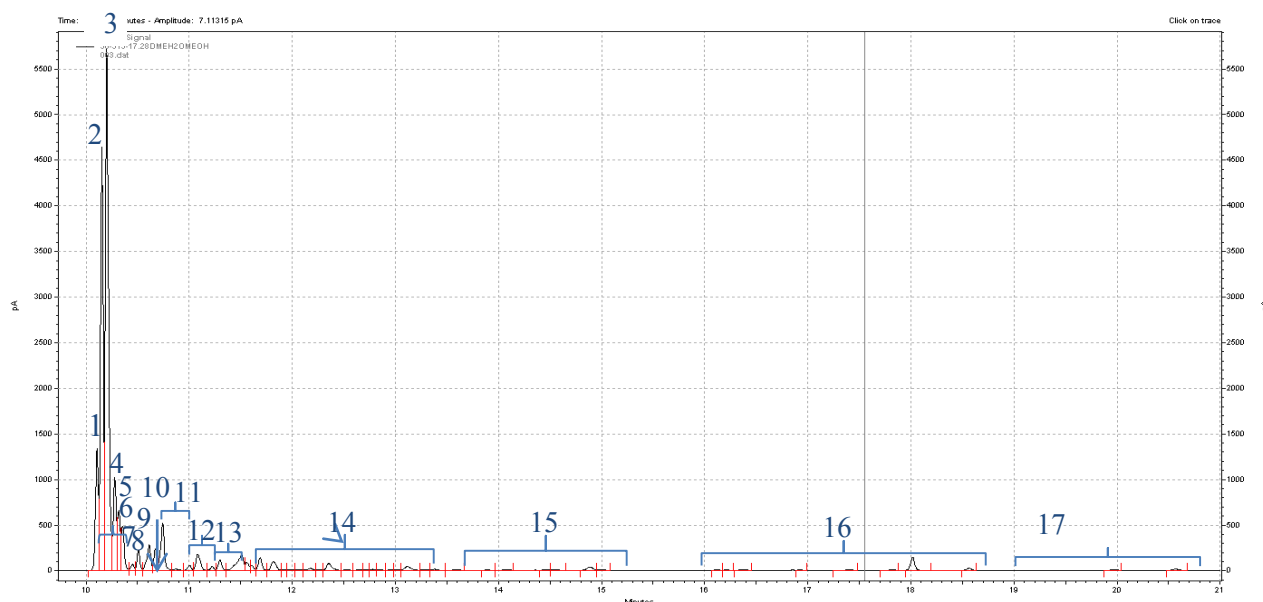


Figure A. 6. Chromatogramme obtenu par GC pour l'identification des produits et des réactifs.

Annexe C - Analyse thermodynamique

L'analyse thermodynamique a été réalisée en utilisant le logiciel Aspen plus afin de déterminer la probabilité de formation des produits principaux à partir de la transformation du DME en fonction de la température allant de 25 à 850 °C (Figure A. 7).

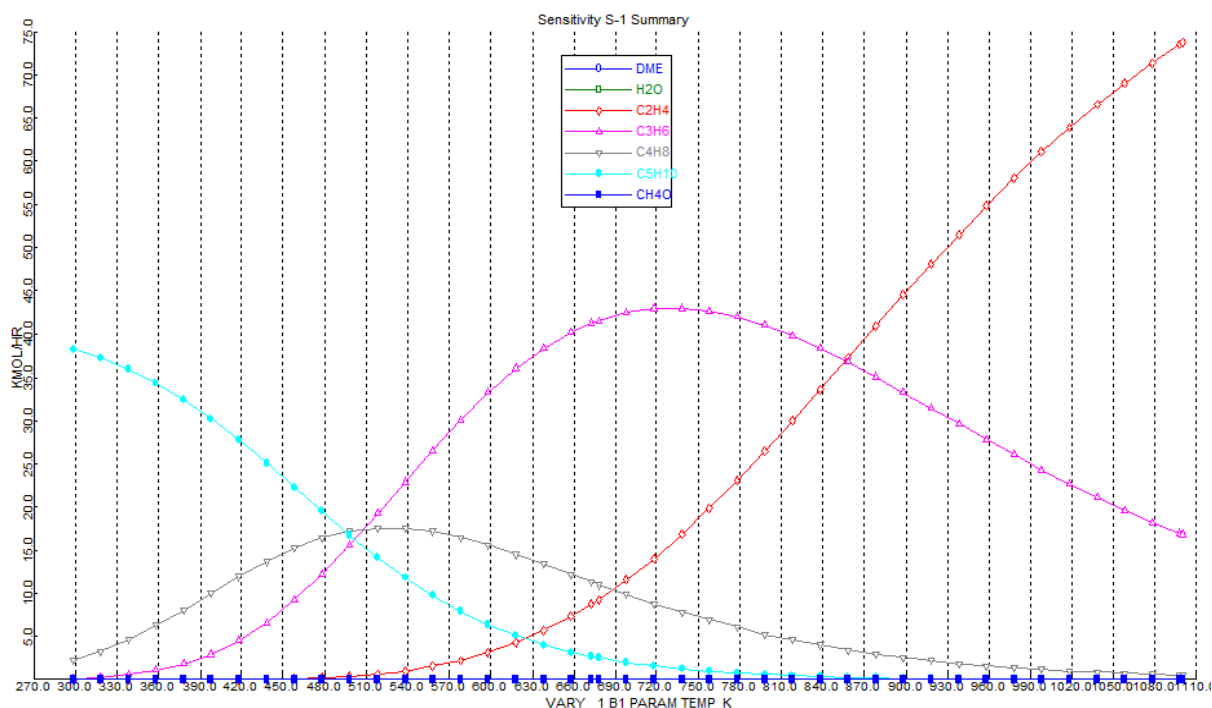


Figure A. 7. Analyse thermodynamique de la réaction DTO

Tableau A. 1. Réactions principales à partir de la conversion du méthanol et du DME à oléfines

Méthanol à oléfines	DME à oléfines
$2CH_3OH \leftrightarrow C_2H_4 + 2H_2O$	$2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + 2H_2O$
$3CH_3OH \leftrightarrow C_3H_6 + 3H_2O$	$CH_3OCH_3 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O$
$4CH_3OH \leftrightarrow C_4H_8 + 4H_2O$	$2CH_3OCH_3 \leftrightarrow C_2H_4 + 2CH_3OH$
$5CH_3OH \leftrightarrow C_5H_{10} + 5H_2O$	$2CH_3OCH_3 \leftrightarrow C_3H_6 + CH_3OH + H_2O$
	$3CH_3OCH_3 \leftrightarrow 2C_3H_6 + 2H_2O$
	$2CH_3OCH_3 \leftrightarrow C_4H_8 + 2H_2O$
	$3CH_3OCH_3 \leftrightarrow C_5H_{10} + CH_3OH + 2H_2O$
Formation d'hydrocarbures saturés	D'autres réactions
$C_2H_4 + H_2 \leftrightarrow C_2H_6$	$Oléfines \xrightarrow{\text{Cyclisation}} \text{naphtènes}$
$C_3H_6 + H_2 \leftrightarrow C_3H_8$	
$C_4H_8 + H_2 \leftrightarrow C_4H_{10}$	$\text{naphtènes} \xrightarrow{\text{Cyclodéshydrogénation}} \text{Aromatiques}$
$C_5H_{10} + H_2 \leftrightarrow C_5H_{12}$	